

PCT/JP03/16660

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

25.12.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2002年12月27日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2002-381142

[ST. 10/C]: [JP2002-381142]

出 願 人  
Applicant(s): 三井化学株式会社

REC'D 19 FEB 2004

WIFO

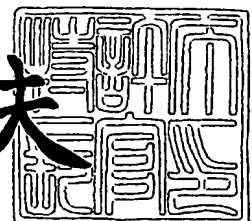
PCT

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 2月 5日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P0001728

【提出日】 平成14年12月27日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08F 4/642  
C08F 10/00

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

【氏名】 佐藤 康雄

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

【氏名】 高橋 守

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

【氏名】 坂東 秀樹

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

【氏名】 園部 善穂

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

【氏名】 中山 康

【特許出願人】

【識別番号】 000005887

【氏名又は名称】 三井化学株式会社

【代表者】 中西 宏幸

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005278

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

## 【書類名】明細書

【発明の名称】 Tダイ成形におけるネックインが小さく、かつ機械的強度に優れたエチレン系重合体

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

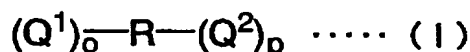
エチレンと、炭素数 6～20 の  $\alpha$ -オレフィンとの共重合体であって、(i) 密度 (d) が  $890 \sim 950 \text{ kg/m}^3$  の範囲であり、(ii)  $190^\circ\text{C}$  における  $2.16 \text{ kg}$  荷重でのメルトフローレート (MFR) が  $1.0 \sim 50 \text{ g/10 分}$  の範囲であり、(iii)  $190^\circ\text{C}$  における溶融張力 [MT(g)] と、 $200^\circ\text{C}$ 、角速度  $1.0 \text{ rad/秒}$  におけるせん断粘度 [ $\eta^*(P)$ ] との比 [MT/ $\eta^*$ ] が  $2.07 \times 10^{-4} \sim 6.00 \times 10^{-4}$  の範囲であり、(iv)  $^{13}\text{C}$ -NMR により測定された炭素原子 1000 個あたりのメチル分岐数 A と炭素原子 1000 個あたりのエチル分岐数 B との和 (A+B) が 1.4 以下であることを特徴とするエチレン系重合体。

## 【請求項 2】

固体状担体と

(A) (a) シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を一個以上含む周期律表 4 族の遷移金属化合物、(b) 有機アルミニウムオキシ化合物、および (c) 一般式 (I) で示される多価官能性有機ハロゲン化物、

## 【化 1】



[式 (I) 中、R はハロゲン原子を一個以上含む (o+p) 価の基であり、o, p は、(o+p)  $\geq 2$  を満たす正の整数であり、 $Q^1$  および  $Q^2$  は、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$  または  $-\text{NLH}$  ( $-\text{NLH}$  において、L は、ハロゲン原子、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$  の炭化水素基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$  のハロゲン含有炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、硫黄含有基、窒素含有基またはリン含有基から選ばれる任意の基である。) を示し、L と R、N と R、N と N は互いに結合して環を形成していてもよい。] を接触させて得られる固体状遷移金属触媒成分と、必要に応じて、

(B) 有機アルミニウム化合物

とから形成される触媒系を用いて重合して得られることを特徴とする請求項1に記載のエチレン系重合体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、エチレン系重合体に関し、さらに詳しくは、従来公知のエチレン系重合体またはエチレン系重合体組成物と比較して成形性に優れ、Tダイ成形におけるネックインが小さく、かつ機械的強度にすぐれた新規なエチレン系重合体に関するものである

【0002】

【従来の技術】

エチレン系重合体は、種々の成形方法により成形され、多方面の用途に供されている。これら成形方法や用途に応じて、エチレン系重合体に要求される特性も異なってくる。例えばTダイ成形においてキャストフィルムを成形しようとする場合、フィルム端部が中央方向へと縮んでしまうネックインが発生する。ネックインが発生すると、フィルム幅が小さくなるとともにフィルム端部の厚みがフィルム中央部に比べ大きくなってしまうため、製品の歩留まりが悪化する。ネックインを最小限に抑えるためには、エチレン系重合体として分子量の割には、溶融張力の大きいものを選択しなければならない。同様の特性が中空成形におけるたれ下がり、あるいはちぎれを防止するために、あるいはインフレーションフィルムにおけるバブルのゆれ、あるいはちぎれを防止するために必要である。

【0003】

ところで高圧法低密度ポリエチレンは、チーグラ型触媒を用いて製造したエチレン系重合体と比較して、溶融張力が大きくフィルムや中空容器などの用途に供されている。しかし上記のような高圧法低密度ポリエチレンは、引張強度、引裂強度あるいは耐衝撃強度などの機械的強度に劣り、しかも耐熱性、耐ストレスクラック性なども劣っていた。

また、チーグラ型触媒系の内、メタロセン触媒系を用いて得られるエチレン系重合体は、引張強度、引裂強度あるいは耐衝撃強度などの機械的強度に優れる

が、溶融張力に劣っているため、Tダイ成形におけるネックインが大きいなど成形性に問題がある。

#### 【0004】

一方、成形性が良く、且つ機械的強度に優れるエチレン系重合体として、高圧法低密度ポリエチレンとメタロセン触媒系を用いて得られるエチレン系重合体との組成物が例えばW0 99/46325号公報などに提案されている。しかし、組成物を調製するためには溶融ブレンドする必要がある、このブレンドによるコストアップを無視することはできない。

さらに、メタロセン触媒系を用いて得られるエチレン系重合体の溶融張力を向上させて成形性の向上を図る方法が特開平4-213309号公報などに提案されているが、成形性の向上については十分なものはなかった。

#### 【0005】

以上述べたように、従来の公知技術から、成形性に優れ、かつ機械的強度に優れた樹脂を効率的に得ることは難しかった。換言すれば、成形性に優れ、かつ機械的強度に優れたエチレン系重合体が出現すれば、その工業的価値は極めて大きいといえる。

本発明者らは、このような状況に鑑み鋭意研究した結果、特定の分子構造と溶融物性を付与することにより、Tダイ成形におけるネックインが小さく、かつ機械的強度に優れるエチレン系重合体を見出し本発明を完成するに至った。

#### 【0006】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、Tダイ成形におけるネックインが小さく、かつ機械的強度に優れたエチレン系重合体を提供することを目的としている。

#### 【0007】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明のエチレン系重合体は、エチレンと炭素数6～20の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体であって、(i) 密度(d)が890～950 kg/m<sup>3</sup>の範囲であり、(ii) 190℃における2.16 kg荷重でのメルトフローレート(MFR)が1.0～50 g/10分の範囲であり、(iii) 190℃における溶融張力〔

MT(g)) と、200℃、角速度1.0rad/秒におけるせん断粘度 [ $\eta^*(P)$ ] との比  $[MT/\eta^*]$  が  $2.07 \times 10^{-4} \sim 6.00 \times 10^{-4}$  の範囲であり、(iv)  $^{13}\text{C}$ -NMRにより測定されたメチル分岐数  $[A(/1000\text{C})]$  とエチル分岐数  $[B(/1000\text{C})]$  との和  $[(A+B) (/1000\text{C})]$  が1.4以下であることを特徴としている。

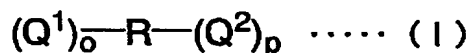
#### 【0008】

また、本発明のエチレン系重合体は、  
固体状担体と

(A) (a) シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を一個以上含む周期律表4族の遷移金属化合物、(b) 有機アルミニウムオキシ化合物、および(c) 一般式(I)で示される多価官能性有機ハロゲン化物、

#### 【0009】

##### 【化2】



[式(I)中、Rはハロゲン原子を一個以上含む(o+p)価の基であり、o, pは、 $(o+p) \geq 2$ を満たす正の整数であり、 $Q^1$ および $Q^2$ は、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ または $-\text{NLH}$  ( $-\text{NLH}$ において、Lは、ハロゲン原子、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ の炭化水素基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ のハロゲン含有炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、硫黄含有基、窒素含有基またはリン含有基から選ばれる任意の基である。)を示し、LとR、NとR、NとNは互いに結合して環を形成していてもよい。]を接触させて得られる固体状遷移金属触媒成分と、必要に応じて、

(B) 有機アルミニウム化合物

とから形成される触媒系を用いて重合して得られるエチレン系重合体である。

#### 【0010】

本発明のエチレン系重合体を用いることによって、Tダイ成形におけるネックインが小さいという特徴を与えるのみならず、フィルムなどに成形した場合に優れた機械的強度を与えることが可能となる。

#### 【0011】

【発明の実施の形態】

以下、本発明に係るエチレン系重合体について具体的に説明する。本発明に係るエチレン系重合体は、エチレンと炭素数6～20の $\alpha$ -オレフィンとのランダム共重合体である。エチレンとの共重合に用いられる炭素数6～20の $\alpha$ -オレフィンとしては、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどが挙げられる。

#### 【0012】

このようなエチレン系重合体は下記 (i) ～ (iv) に示すような特性を有している。

(i) 密度 (d) は  $890 \sim 950 \text{ kg/m}^3$  の範囲にあることが望ましい。密度 (d) が  $890 \text{ kg/m}^3$  以上の場合、得られるエチレン系重合体の耐熱性が良好であり、密度 (d) が  $950 \text{ kg/m}^3$  以下の場合、得られるエチレン系重合体の低温シール性が良好である。

#### 【0013】

密度はエチレン系重合体の $\alpha$ -オレフィン含量に依存しており、 $\alpha$ -オレフィン含量が少ないほど密度は高く、 $\alpha$ -オレフィン含量が多いほど密度は低くなる。また、エチレン系重合体中の $\alpha$ -オレフィン含量は、重合系内における $\alpha$ -オレフィンとエチレンとの組成比 ( $\alpha$ -オレフィン/エチレン) により決定されることが知られている (例えばWalter Kaminsky, Makromol.Chem. 193, p.606(1992))。このため、 $\alpha$ -オレフィン/エチレンを増減させることで、請求範囲の下限・上限の密度を有するエチレン系重合体を製造することが可能である。

なお、 $\alpha$ -オレフィン/エチレンを増減させた際、メルトフローレート (MFR)、 $MT/\eta^*$ 、メチル分岐数とエチル分岐数との和 (A+B) の変動は微少である。

密度 (d) は測定サンプルを  $120^\circ\text{C}$  で1時間熱処理し、1時間かけて室温まで徐冷したのち、密度勾配管で測定した。

#### 【0014】

(ii) メルトフローレート (MFR) は  $1.0 \sim 50 \text{ g/10分}$ 、好ましくは  $2.0 \sim 50 \text{ g/10分}$ 、より好ましくは  $4.0 \sim 50 \text{ g/10分}$  の範囲であるこ



とが望ましい。メルトフローレート (MFR) が  $1.0 \text{ g}/10$  分以上の場合、得られるエチレン系重合体のせん断粘度が高すぎず成形性が良好である。メルトフローレート (MFR) が  $50 \text{ g}/10$  分以下の場合、得られるエチレン系重合体の引張強度が良好である。

#### 【0015】

メルトフローレート (MFR) は分子量に強く依存しており、メルトフローレート (MFR) が小さいほど分子量は大きく、メルトフローレート (MFR) が大きいほど分子量は小さくなる。また、エチレン系重合体の分子量は、重合系内における水素とエチレンとの組成比 (水素/エチレン) により決定されることが知られている (例えば、Kazuo Soga, KODANSHA "CATALYTIC OLEFIN POLYMERIZATION", p376(1990))。このため、水素/エチレンを増減させることで、請求範囲の上限・下限のメルトフローレート (MFR) を有するエチレン系重合体を製造することが可能である。

#### 【0016】

なお、水素/エチレンを増減させた際、密度 ( $d$ )、メチル分岐数とエチル分岐数との和 ( $A+B$ ) の変動は微少である。MT/ $\eta^*$ については、実施例1に示した製造方法における、<前段>にて重合されるエチレン系重合体の分子量と、<後段>にて重合されるエチレン系重合体の分子量との比 (<前段>分子量/<後段>分子量) を一定に保つよう水素/エチレンを増減させれば、MT/ $\eta^*$ の変動は微少に抑えることが可能である。

メルトフローレート (MFR) は、ASTM D1238-65Tに従い  $190^\circ\text{C}$ 、 $2.16 \text{ kg}$  荷重の条件下に測定される。

#### 【0017】

(iii) 溶融張力 (MT(g)) と、 $200^\circ\text{C}$ 、角速度  $1.0 \text{ rad/秒}$  におけるせん断粘度 ( $\eta^*(P)$ ) との比 (MT/ $\eta^*$ ) は  $2.07 \times 10^{-4} \sim 6.00 \times 10^{-4}$ 、好ましくは  $2.30 \times 10^{-4} \sim 5.50 \times 10^{-4}$ 、より好ましくは  $2.50 \times 10^{-4} \sim 5.00 \times 10^{-4}$  の範囲であることが望ましい。

#### 【0018】

MT/ $\eta^*$  が  $2.07 \times 10^{-4} \sim 6.00 \times 10^{-4}$  の範囲にあると、該エチレ

ン重合体を成形する際のネックインとドロダウンドウン性のバランスが良好である。この範囲において、 $MT/\eta^*$ が高いとネックインが良好であり、低いとドロダウンドウン性が良好である傾向がある。ここでネックインとはTダイ成形時のダイスリップ開口幅に対する製品幅の減少値であり、ドロダウンドウン性とは高速延展性とも表現され、溶融膜（Tダイより押し出されたフィルム状の溶融樹脂）がどれ程の高速成形に耐え得るかの指標である。成形速度で表現されるのが一般的である。押出量一定にて成形速度を上げると溶融膜は薄くなり、限界に至ると膜が断裂してしまう。また厚み一定（成形速度に合わせて押出量も上げる）の場合には、溶融膜が延伸速度に追従できずに断裂する。

#### 【0019】

ここで上記ネックインは、例えばインフレーション成形ではバブルの安定性に相当し、ブロー成形ではパリソンの安定性に相当する。すなわちネックインが良好とは、成形時の溶融樹脂の安定性が良好と言うことに等しい。一方ドロダウンドウン性が良好とは、インフレーション成形では高速成形が可能（バブルが輪切れし難い）であることに相当し、ブロー成形ではパリソンの押出速度が速いことに相当する。すなわちドロダウンドウン性が良好とは、高速成形性が良好と言うことに等しい。

#### 【0020】

$MT/\eta^*$ は、実施例1に示した製造方法における、＜前段＞にて重合されるエチレン系重合体の分子量と、＜後段＞にて重合されるエチレン系重合体の分子量との比（＜前段＞分子量／＜後段＞分子量）に強く依存し、＜前段＞分子量／＜後段＞分子量が大きいほど、 $MT/\eta^*$ は大きく、＜前段＞分子量／＜後段＞分子量が小さいほど $MT/\eta^*$ は小さくなる。また、エチレン系重合体の分子量は、重合系内における水素とエチレンとの組成比（水素／エチレン）により決定されることが知られている（例えばKazuo Soga, KODANSHA"CATALYTIC OLEFIN POLYMERIZATION", p376(1990)）。このため、水素／エチレンを調節し、＜前段＞分子量／＜後段＞分子量を増減させることで、請求範囲の上限・下限の $MT/\eta^*$ を有するエチレン系重合体を製造することが可能である。請求範囲下限の $MT/\eta^*=2.07 \times 10^{-4}$ を有するエチレン系重合体を得るためには、実施例1に

おける<後段>の水素-エチレン混合ガスを水素濃度: 0.25 vol% とすればよい。また、請求範囲上限の  $MT/\eta^* = 6.00 \times 10^{-4}$  を有するエチレン系重合体を得るためには、実施例 1 における<後段>の水素-エチレン混合ガスを水素濃度: 0.75 vol% とすればよい。

なお、<後段>の水素/エチレンを増減させた際、密度 (d)、メチル分岐数とエチル分岐数との和 (A+B) の変動は微少である。MFR については、<後段>の水素/エチレンを増減させるとともに、<前段>の水素/エチレンを増減させることで、<前段>分子量/<後段>分子量を増減させつつ MFR の変動を微少にすることが可能である。

#### 【0021】

溶融張力 (MT) は溶融されたポリマーを一定速度で延伸したときの応力を測定することにより決定される。測定には東洋精機製作所製、MT 測定機を用いた。条件は樹脂温度 190℃、バレル径 9.55 mm  $\phi$ 、押し出し速度 15 mm/分、巻取り速度 10~20 m/分、ノズル径 2.095 mm  $\phi$ 、ノズル長さ 8 mm で行なった。

#### 【0022】

また、200℃、角速度 1.0 rad/秒におけるせん断粘度 ( $\eta^*$ ) は、測定温度 200℃におけるせん断粘度 ( $\eta^*$ ) の角速度 ( $\omega$  (rad/秒)) 分散を 0.02512  $\leq \omega \leq 400$  の範囲で測定することにより決定される。測定にはレオメトリックス社製レオメーター RDS-II を用いた。サンプルホルダーは 25 mm  $\phi$  の平行プレートを用い、サンプル厚みは約 1.8 mm とした。測定点は  $\omega$  一桁当たり 5 点とした。歪み量は、測定範囲でのトルクが検出可能で、かつトルクオーバーにならないよう、15~20% の範囲で適宜選択した。せん断粘度測定に用いたサンプルは、神藤金属工業所製プレス成形機を用い、予熱温度 190℃、予熱時間 5 分間、加熱温度 190℃、加熱時間 2 分間、加熱圧力 100 kg/cm<sup>2</sup>、冷却温度 20℃、冷却時間 5 分間、冷却圧力 100 kg/cm<sup>2</sup> の条件にて、測定サンプルを厚さ 2 mm にプレス成形することで調製した。

#### 【0023】

(vi)  $^{13}\text{C}$ -NMRにより測定されたメチル分岐数Aとエチル分岐数Bとの和 ( $A+B$ ) は1.4以下好ましくは1.0以下、より好ましくは0.6以下であることが望ましい。なお、本発明で定義したメチル分岐数Aおよびエチル分岐数Bは、後述するように1000カーボンあたり数で定義される。

エチレン系重合体中にメチル分岐、エチル分岐などの短鎖分岐が存在すると、短鎖分岐が結晶中に取り込まれ、結晶の面間隔が広がってしまうため、樹脂の機械的強度が低下することが知られている（例えば 大澤善次郎 他：高分子の寿命予測と長寿命化技術, p.481, エヌ・ティー・エス(2002)）。そのため、 $A+B$  が1.4以下の場合、得られるエチレン系重合体の機械的強度が良好である。

#### 【0024】

エチレンとプロピレンもしくは1-ブテンとの共重合体の場合、エチレン系重合体中のメチル分岐数、エチル分岐数はエチレン系重合体中に取り込まれたプロピレン、1-ブテンの量に強く依存する。それ以外の場合、エチレン系重合体中のメチル分岐数、エチル分岐数はエチレン系重合体の重合方法に強く依存し、高圧ラジカル重合により得られたエチレン系重合体は、チーグラ型触媒系を用いた配位重合により得られたエチレン系重合体に比べ、メチル分岐数、エチル分岐数が多い。比較例4は高圧ラジカル重合により得られたエチレン系重合体であり、そのメチル分岐数とエチル分岐数の和 ( $A+B$ ) は9.4である。また、比較例2はチーグラ型触媒系の内、メタロセン触媒系を用いた配位重合により得られたエチレン系重合体であり、メチル分岐数とエチル分岐数の和 ( $A+B$ ) は検出下限以下である。このため、比較例4に示したエチレン重合体 ( $P_A$ ) と、比較例2に示したエチレン・1-ヘキセン共重合体 ( $P_B$ ) とを、重量比 ( $P_A/P_B$ ) 86/14で熔融混練することにより、メチル分岐数とエチル分岐数の和 ( $A+B$ ) が1.32のエチレン系樹脂組成物を調製することができる。

#### 【0025】

なお、エチレン・1-ヘキセン共重合体 ( $P_B$ ) と同程度の密度 ( $d$ )、MFRを有する、チーグラ型触媒系により重合されたエチレン・1-ブテン共重合体 ( $P_C$ )、もしくはエチレン・プロピレン共重合体 ( $P_D$ ) をエチレン重合体 ( $P_A$ ) の代わりに用い、その重量比 ( $[P_C\text{もしくは}P_D]/P_B$ ) を調整すれば、密

度 (d)、MFR、 $MT/\eta^*$  の変動は微少である。

### 【0026】

$^{13}\text{C}$ -NMRにより測定されたメチル分岐数Aおよびエチル分岐数Bは下記のように決定される。測定は日本電子(株)社製ECP500型核磁気共鳴装置 (1H: 500M Hz) を用い、積算回

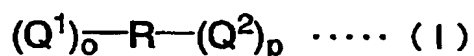
数1万~3万回にて測定した。なお、化学シフト基準として主鎖メチレンのピーク (29.97 ppm) を用いた。直径10mmの市販のNMR測定石英ガラス管中に、PEサンプル 250から400mgと和光純薬工業(株)社製特級o-ジクロルベンゼン: ISOTEC社製ベンゼン

-d6=5:1(体積比)の混合液3mlを入れ、120℃にて加熱、均一分散させることにより行った。NMRスペクトルにおける各吸収の帰属は、化学領域増刊141号 NMR-総説と実験ガイド [I]、132ページ~133ページに準じて行った。1,000カーボン当たりのメチル分岐数は、5~45 ppmの範囲に現れる吸収の積分総和に対する、メチル分岐由来のメチル基の吸収 (19.9ppm) の積分強度比より算出した。また、エチル分岐数は、5~45 ppmの範囲に現れる吸収の積分総和に対する、エチル分岐由来のエチル基の吸収 (10.8ppm) の積分強度比より算出した。

### 【0027】

上記のような特性を有する本発明に係るエチレン系重合体は、例えば、後述するような固体状担体と、(A) (a) シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を一個以上含む周期律表4族の遷移金属化合物、(b) 有機アルミニウムオキシ化合物、および(c) 一般式(I) で示される多価官能性有機ハロゲン化物、

### 【化3】



[式(I) 中、Rはハロゲン原子を一個以上含む (o+p) 価の基であり、o, pは、(o+p)  $\geq$  2を満たす正の整数であり、 $Q^1$ および $Q^2$ は、-OH、-NH<sub>2</sub>または-NLH (-NLHにおいて、Lは、ハロゲン原子、C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>の炭化水素基、C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>のハロゲン含有炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、硫黄含有基、窒素含有基またはリン含有基から選ばれる任意の基である。)を示し、LとR、NとR、NとNは互いに結合して環を形成していてもよい。] を接触

させて得られる固体状遷移金属触媒成分と、必要に応じて、(B) 有機アルミニウム化合物とから形成される触媒系の存在下に、エチレンと炭素数 6～20 の  $\alpha$ -オレフィンとを、得られる共重合体の密度が  $890 \sim 950 \text{ kg/cm}^3$  となるように共重合させることによって製造することができるが、必ずしもこの製造方法に限定されるものではない。以下、(a) 遷移金属化合物、(b) 有機アルミニウムオキシ化合物、(c) 多価官能性有機ハロゲン化物、必要に応じて用いられる (B) 有機アルミニウム化合物について詳説する。

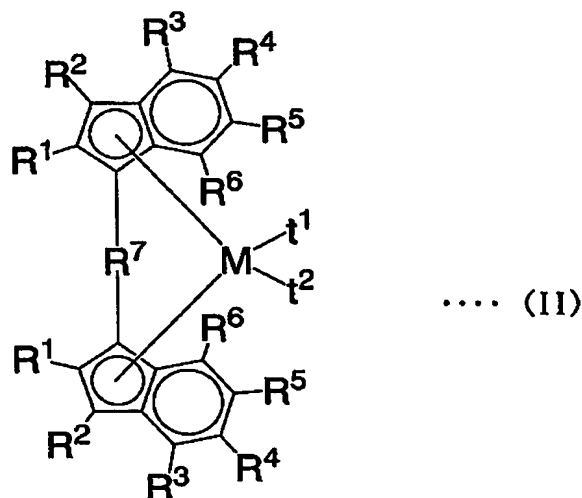
## 【0028】

## (a) 遷移金属化合物

本発明で用いられる遷移金属化合物 (a) は、例えば一般式 (II) で表わされるシクロペンタジエニル骨格を有する配位子を一個以上含む周期律表 4 族の遷移金属化合物である。

## 【0029】

## 【化 4】



〔上記一般式 (II) 中、 $R^1 \sim R^6$  は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_{20}$  のアルキル基、 $C_3 \sim C_{20}$  のシクロアルキル基、 $C_2 \sim C_{20}$  のアルケニル基、 $C_6 \sim C_{20}$  のアリール基、および  $C_7 \sim C_{20}$  のアリールアルキル基から選ばれ、珪素、ハロゲンまたはゲルマニウム原子を含むことができ、 $R^3$  と  $R^4$ 、 $R^4$  と  $R^5$  及び  $R^5$  と  $R^6$  のうちの少なくとも一組は互いに結合して環を形成してもよい。 $R^7$  は、二つの配位子を結合する二価の基であって、 $C_1 \sim C_{20}$  の炭化

水素基、 $C_1 \sim C_{20}$ のハロゲン含有炭化水素基、ケイ素含有基またはゲルマニウム或いはスズ含有基であり、同じ炭素、珪素、ゲルマニウム、スズ原子上の二つの置換基は互いに結合して環を形成してもよい。 $t^1$ と $t^2$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_{20}$ の炭化水素基、 $C_1 \sim C_{20}$ のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基およびリン含有基から選択された基である。Mは、チタン、ジルコニウムおよびハフニウムから選ばれた遷移金属である。]

### 【0030】

一般式 (II) において、 $R^1 \sim R^6$ としてのハロゲン原子としては、塩素、臭素、フッ素、ヨウ素原子が挙げられ、 $C_1 \sim C_{20}$ のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、イソブチル基、 $s$ -ブチル基、 $t$ -ブチル基、 $n$ -ペンチル基、ネオペンチル基、 $n$ -ヘキシル基、オクチル基、ノニル基、ドデシル基、アイコシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基など； $C_3 \sim C_{20}$ のシクロアルキル基として、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基など； $C_2 \sim C_{20}$ のアルケニル基として、ビニル基、プロペニル基、シクロヘキセニル基など； $C_7 \sim C_{20}$ のアリールアルキル基として、ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなど； $C_6 \sim C_{20}$ のアリール基として、フェニル、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ビフェニル、 $\alpha$ -または $\beta$ -ナフチル、メチルナフチル、アントラセニル、フェナントリル、ベンジルフェニル、ピレニル、アセナフチル、フェナレニル、アセアントリレニル、テトラヒドロナフチル、インダニル、ビフェニリルなどが挙げられる。

### 【0031】

$R^1 \sim R^6$ としてのハロゲン含有基としては、上記のアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリールアルキル基、アリール基の水素原子の1個以上が適当なハロゲン原子で置換された基などが挙げられる。

珪素またはゲルマニウム含有基としては、上記のアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリールアルキル基、アリール基の炭素原子の1個以上が珪素またはゲルマニウム原子で置換された基などが挙げられる。

この $R^1 \sim R^6$ は、互いに同一であっても異なってもよく、また、隣接する基、すなわち、 $R^3$  と  $R^4$ 、 $R^4$  と  $R^5$  及び  $R^5$  と  $R^6$  のうちの少なくとも一組は互いに結合して環を形成してもよい。このような環を形成したインデニル基としては、例えば 4, 5-ベンゾインデニル基、5, 6-ベンゾインデニル基、6, 7-ベンゾインデニル基、 $\alpha$ -アセナフトインデニル基及びその炭素数 1~10 のアルキル置換体などを挙げることができる。

#### 【0032】

$R^7$ は、二つの配位子を結合する二価の基であって、そのうちの  $C_1 \sim C_{20}$  の炭化水素基としては、メチレン、エチレン、プロピレンなどのアルキレン基、ジイソプロピルメチレン、メチルー $\epsilon$ -ブチルメチレン、ジシクロヘキシルメチレン、メチルシクロヘキシルメチレン、メチルフェニルメチレン、ジフェニルメチレン、メチルナフチルメチレン、ジナフチルメチレン、イソプロピリデンなどの置換アルキレン基、シクロプロピリデン、シクロブチリデン、シクロペンチリデン、シクロヘキシリデン、シクロヘプチリデン、ビスクロ [3. 3. 1] ノニリデン、ノルボルニリデン、アダマンチリデン、テトラヒドロナフチリデン、ジヒドロインダニリデンなどのシクロアルキレン基などが挙げられ、 $C_1 \sim C_{20}$  のハロゲン含有炭化水素基としては、上記炭化水素基の水素原子の 1 個以上が適当なハロゲン原子で置換された基などが挙げられる。

#### 【0033】

$C_1 \sim C_{20}$  の珪素含有基としては、シリレン、メチルシリレン、ジメチルシリレン、ジイソプロピルシリレン、メチルー $\epsilon$ -ブチルシリレン、ジシクロヘキシルシリレン、メチルシクロヘキシルシリレン、メチルフェニルシリレン、ジフェニルシリレン、メチルナフチルシリレン、ジナフチルシリレン、シクロジメチレンシリレン、シクロトリメチレンシリレン、シクロテトラメチレンシリレン、シクロペンタメチレンシリレン、シクロヘキサメチレンシリレン、シクロヘプタメチレンシリレンなどの（置換）シリレン基などが挙げられ、ゲルマニウム、スズ含有基としては、上記珪素含有基においてケイ素をゲルマニウム、スズに変換した基などが挙げられる。

#### 【0034】



$t^1$ と $t^2$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_{20}$ の炭化水素基、 $C_1 \sim C_{20}$ のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基およびリン含有基から選択された基である。ハロゲン原子としては、塩素、臭素、フッ素、ヨウ素原子が挙げられ、 $C_1 \sim C_{20}$ の炭化水素基としては、例えばメチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、イソブチル基、 $t$ -ブチル基、 $n$ -ヘキシル基、 $n$ -デシル基などのアルキル基、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基などのアリール基、ベンジル基などのアラルキル基などが挙げられ、また $C_1 \sim C_{20}$ のハロゲン含有炭化水素基としては、上記炭化水素基中の水素原子の1個以上が適当なハロゲン原子で置換された基、例えばトリフルオロメチル基などが挙げられる。珪素含有基としては、トリメチルシリル基、ジメチル( $t$ -ブチル)シリル基などが挙げられ、酸素含有基としては、メトキシ基、エトキシ基などが挙げられ、イオウ含有基としては、チオール基、スルホン酸基などが挙げられ、窒素含有基としては、ジメチルアミノ基などが挙げられ、リン含有基としては、フェニルホスフィン基などが挙げられる。 $t^1$ および $t^2$ は、互いに同一であっても異なってもよい。

#### 【0035】

一般式(II)で表される、成分(a)の遷移金属化合物としては、例えば、特開平4-268308号公報、同5-306304号公報、同6-100579号公報、同6-157661号公報、同6-184179号公報、同6-345809号公報、同7-149815号公報、同7-188318号公報、同7-258321号公報などに記載されている化合物を挙げることができる。

#### 【0036】

具体例としては、エチレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、エチレンビス(2-メチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、1,3-プロピレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、1,3-プロピレンビス(2-メチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、1,2-プロピレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、1,2-プロピレンビス(2-メチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、2,3-ブチレンビス(インデニル)ジルコニウ

ムジクロリド、2, 3-ブチレンビス (2-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス (2-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス (2-メチル-4-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス (2-メチル-4-エチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス (2-メチル-4-プロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス (2-メチル-4-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス (2-メチル-4-ナフチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス (2-メチル-4-アントラセニルインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス (2-メチルベンズ [e] インデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス (2-メチルベンズ [f] インデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス (2-エチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス (2-エチル-4-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス (2-エチルベンズ [e] インデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス (2, 5-ジメチル-4-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス (2, 5-ジメチル-4-エチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス (2, 5-ジメチル-4-プロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス (2, 5-ジメチル-4-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス (2, 5-ジメチル-4-ナフチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス (2, 5-ジメチル-4-アントラセニルインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス (2, 6-ジメチル-4-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス (2, 6-ジメチル-4-エチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス (2, 6-ジメチル-4-プロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス (2, 6-ジメチル-4-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス (2, 6-ジメチル-4-ナフチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス (2, 6-

ジメチル-4-アントラセニルインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス (2, 7-ジメチル-4-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス (2, 7-ジメチル-4-エチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス (2, 7-ジメチル-4-プロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス (2, 7-ジメチル-4-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス (2, 7-ジメチル-4-ナフチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス (2, 7-ジメチル-4-アントラセニルインデニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルシリレンビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルシリレンビス (2-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルシリレンビス (2-メチル-4-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルシリレンビス (2-メチル-4-エチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルシリレンビス (2-メチル-4-プロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルシリレンビス (2-メチル-4-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルシリレンビス (2-メチル-4-ナフチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルシリレンビス (2-メチル-4-アントラセニルインデニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルシリレンビス (2-メチルベンズ [e] インデニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルシリレンビス (2-メチルベンズ [f] インデニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルシリレンビス (2-エチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルシリレンビス (2-エチル-4-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルシリレンビス (2-エチルベンズ [e] インデニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルシリレンビス (2, 5-ジメチル-4-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルシリレンビス (2, 5-ジメチル-4-エチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルシリレンビス (2, 5-ジメチル-4-プロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルシリレンビス (2, 5-ジメチル-4-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルシリレンビス (2, 5

ージメチルー4-ナフチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルシリレンビス (2, 5-ジメチルー4-アントラセニルインデニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルシリレンビス (2, 6-ジメチルー4-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルシリレンビス (2, 6-ジメチルー4-エチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルシリレンビス (2, 6-ジメチルー4-プロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルシリレンビス (2, 6-ジメチルー4-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルシリレンビス (2, 6-ジメチルー4-ナフチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルシリレンビス (2, 6-ジメチルー4-アントラセニルインデニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルシリレンビス (2, 7-ジメチルー4-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルシリレンビス (2, 7-ジメチルー4-エチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルシリレンビス (2, 7-ジメチルー4-プロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルシリレンビス (2, 7-ジメチルー4-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルシリレンビス (2, 7-ジメチルー4-ナフチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルシリレンビス (2, 7-ジメチルー4-アントラセニルインデニル) ジルコニウムジクロリド、および上記メタロセン化合物のジプロミド化合物、ジアルキル化合物、ジアラルキル化合物、ジシリル化合物、ジアルコキシ化合物、ジチオール化合物、ジスルホン酸化合物、ジアミノ化合物、ジホスフィン化合物または上記化合物の中心金属が、チタンまたはハフニウムであるメタロセン化合物等が挙げられる。

#### 【0037】

本発明の架橋メタロセン化合物は公知の方法によって製造可能であり、特に製造法が限定されるわけではない。公知の製造方法として例えば、本出願人による WO 01/27174号公報が挙げられる。

#### 【0038】

##### (b) 有機アルミニウムオキシ化合物

本発明で用いられる (b) 有機アルミニウムオキシ化合物は、従来公知のアル

ミノキサンであってもよく、また特開平2-78687号公報に例示されているようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。

### 【0039】

従来公知のアルミノキサンは、たとえば下記のような方法によって製造することができ、通常、炭化水素溶媒の溶液として得られる。

(1) 吸着水を含有する化合物または結晶水を含有する塩類、たとえば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第1セリウム水和物などの炭化水素媒体懸濁液に、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物を添加して、吸着水または結晶水と有機アルミニウム化合物とを反応させる方法。

(2) ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中で、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に直接水、氷または水蒸気を作用させる方法。

(3) デカン、ベンゼン、トルエンなどの媒体中でトリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に、ジメチルスズオキシド、ジブチルスズオキシドなどの有機スズ酸化物を反応させる方法。

### 【0040】

なお該アルミノキサンは、少量の有機金属成分を含有してもよい。また回収された上記のアルミノキサンの溶液から溶媒または未反応有機アルミニウム化合物を蒸留して除去した後、溶媒に再溶解またはアルミノキサンの貧溶媒に懸濁させてもよい。

アルミノキサンを調製する際に用いられる有機アルミニウム化合物として具体的には、一般式： $R^a_m Al(OR^b)_n H_p X_q$  (式中、 $R^a$  および  $R^b$  は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、 $X$  はハロゲン原子を示し、 $m$  は  $0 < m \leq 3$ 、 $n$  は  $0 \leq n < 3$ 、 $p$  は  $0 \leq p < 3$ 、 $q$  は  $0 \leq q < 3$  の数であり、かつ  $m + n + p + q = 3$  である。) で表される有機アルミニウム化合物を挙げることができる。このような化合物の具体例として、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジイソブチルアルミニウムハイドライドを例示できるが、

これらのうちトリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが好ましく、トリメチルアルミニウムが特に好ましい。

#### 【0041】

また本発明で用いられるベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、60℃のベンゼンに溶解するAl成分がAl原子換算で通常10%以下、好ましくは5%以下、特に好ましくは2%以下であるもの、すなわち、ベンゼンに対して不溶性または難溶性であるものが好ましい。これらの有機アルミニウムオキシ化合物(B-2)は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

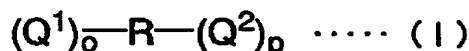
#### 【0042】

##### (c) 多価官能性有機ハロゲン化物

(c) 多価官能性有機ハロゲン化物は下記一般式(I)表わされる化合物である。

#### 【0043】

##### 【化5】



〔式(I)中、Rは、ハロゲン原子を一個以上含む(o+p)価の基であり、o, pは、(o+p) ≥ 2を満たす正の整数であり、Q<sup>1</sup>およびQ<sup>2</sup>は、-OH、-NH<sub>2</sub>または-NLH(-NLHにおいて、Lは、ハロゲン原子、C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>の炭化水素基、C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>のハロゲン含有炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、硫黄含有基、窒素含有基またはリン含有基から選ばれる任意の基である。)を示し、LとR、NとR、NとNは互いに結合して環を形成していてもよい。〕

#### 【0044】

一般式(I)において、Q<sup>1</sup>およびQ<sup>2</sup>うちの-NLHで示される置換アミノ基におけるLのうち、ハロゲン原子としては、塩素、臭素、フッ素、ヨウ素原子が挙げられ、C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>の炭化水素基としては、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、n-ヘキシル基、n-デシル基などのアルキル基、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基などのアリール基、ベンジル基などのアラルキル基などが挙げられる。

## 【0045】

またC<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>のハロゲン含有炭化水素基としては、上記炭化水素基中の水素原子の1個以上が適当なハロゲン原子で置換された基、例えばトリフルオロメチル基などが挙げられる。珪素含有基としては、トリメチルシリル基、ジメチル（t-ブチル）シリル基などが挙げられ、酸素含有基としては、メトキシ基、エトキシ基などが挙げられ、イオウ含有基としては、チオール基、スルホン酸基などが挙げられ、窒素含有基としては、ジメチルアミノ基などが挙げられ、リン含有基としては、フェニルホスフィン基などが挙げられる。

## 【0046】

このような前記一般式（I）で表される多価官能性有機ハロゲン化物の具体例としては、OH-R-OH型化合物〔Rの定義は一般式（I）に同一〕として、3-フルオロカテコール、4-フルオロカテコール、3,4-ジフルオロカテコール、3,5-ジフルオロカテコール、3,6-ジフルオロカテコール、3,4,5-トリフルオロカテコール、3,4,6-トリフルオロカテコール、テトラフルオロカテコール、3-（トリフルオロメチル）カテコール、4-（トリフルオロメチル）カテコール、3,4-ジ（トリフルオロメチル）カテコール、3,5-ジ（トリフルオロメチル）カテコール、3,6-ジ（トリフルオロメチル）カテコール、3,4,5-トリ（トリフルオロメチル）カテコール、3,4,6-トリ（トリフルオロメチル）カテコール、テトラ（トリフルオロメチル）カテコール、2-フルオロレゾルシン、4-フルオロレゾルシン、5-フルオロレゾルシン、2,4-ジフルオロレゾルシン、2,5-フルオロレゾルシン、4,5-ジフルオロレゾルシン、4,6-ジフルオロレゾルシン、5,6-ジフルオロレゾルシン、2,4,5-トリフルオロレゾルシン、4,5,6-トリフルオロレゾルシン、テトラフルオロレゾルシン、2-（トリフルオロメチル）レゾルシン、4-（トリフルオロメチル）レゾルシン、5-（トリフルオロメチル）レゾルシン、2,4-ジ（トリフルオロメチル）レゾルシン、2,5-（トリフルオロメチル）レゾルシン、4,5-ジ（トリフルオロメチル）レゾルシン、4,6-ジ（トリフルオロメチル）レゾルシン、5,6-ジ（トリフルオロメチル）レゾルシン、2,4,5-トリ（トリフルオロメチル）レゾルシン、4,5,6-

トリ (トリフルオロメチル) レゾルシン、テトラ (トリフルオロメチル) レゾルシン、2-フルオロハイドロキノン、3-フルオロハイドロキノン、2, 3-ジフルオロハイドロキノン、2, 5-ジフルオロハイドロキノン、2, 6-ジフルオロハイドロキノン、2, 3, 5-トリフルオロハイドロキノン、2, 3, 6-トリフルオロハイドロキノン、テトラフルオロハイドロキノン、2- (トリフルオロメチル) ハイドロキノン、3- (トリフルオロメチル) ハイドロキノン、2, 3-ジ (トリフルオロメチル) ハイドロキノン、2, 5-ジ (トリフルオロメチル) ハイドロキノン、2, 6-ジ (トリフルオロメチル) ハイドロキノン、2, 3, 5-トリ (トリフルオロメチル) ハイドロキノン、2, 3, 6-トリ (トリフルオロメチル) ハイドロキノン、テトラ (トリフルオロメチル) ハイドロキノン、1, 3-ビス (2-ヒドロキシヘキサフルオロイソプロピル) ベンゼン、1, 4-ビス (2-ヒドロキシヘキサフルオロイソプロピル) ベンゼン、2-フルオロー1, 5-ジヒドロキシナフタレン、3-フルオロー1, 5-ジヒドロキシナフタレン、4-フルオロー1, 5-ジヒドロキシナフタレン、2, 3-ジフルオロー1, 5-ジヒドロキシナフタレン、2, 4-ジフルオロー1, 5-ジヒドロキシナフタレン、2, 6-ジフルオロー1, 5-ジヒドロキシナフタレン、2, 7-ジフルオロー1, 5-ジヒドロキシナフタレン、2, 8-ジフルオロー1, 5-ジヒドロキシナフタレン、3, 4-ジフルオロー1, 5-ジヒドロキシナフタレン、3, 8-ジフルオロー1, 5-ジヒドロキシナフタレン、4, 8-ジフルオロー1, 5-ジヒドロキシナフタレン、2, 3, 4-トリフルオロー1, 5-ジヒドロキシナフタレン、2, 3, 6-トリフルオロー1, 5-ジヒドロキシナフタレン、2, 3, 7-トリフルオロー1, 5-ジヒドロキシナフタレン、2, 3, 8-トリフルオロー1, 5-ジヒドロキシナフタレン、2, 3, 6, 7-テトラフルオロー1, 5-ジヒドロキシナフタレン、ヘキサフルオロー1, 5-ジヒドロキシナフタレン、1-フルオロー2, 6-ジヒドロキシナフタレン、3-フルオロー2, 6-ジヒドロキシナフタレン、4-フルオロー2, 6-ジヒドロキシナフタレン、1, 3-ジフルオロー2, 6-ジヒドロキシナフタレン、1, 4-ジフルオロー2, 6-ジヒドロキシナフタレン、1, 5-ジフルオロー2, 6-ジヒドロキシナフタレン、3, 4-ジフルオロー2, 6-ジヒドロキ



シナフタレン、3, 5-ジフルオロ-2, 6-ジヒドロキシナフタレン、4, 5-ジフルオロ-2, 6-ジヒドロキシナフタレン、1, 3, 4-トリフルオロ-2, 6-ジヒドロキシナフタレン、1, 3, 5-トリフルオロ-2, 6-ジヒドロキシナフタレン、3, 4, 5-トリフルオロ-2, 6-ジヒドロキシナフタレン、1, 3, 4, 5-テトラフルオロ-2, 6-ジヒドロキシナフタレン、ヘキサフルオロ-2, 6-ジヒドロキシナフタレン、2, 3, 4, 5-テトラフルオロビフェノール、2, 2', 4, 4'-テトラフルオロ-4, 4'-ビフェノール、2, 2', 3, 3', 4, 4', 5, 5', 6, 6'-オクタフルオロ-4, 4'-ビフェノール、4, 4'-ビス(2-ヒドロキシヘキサフルオロイソプロピル)ジフェニル、ビス(2, 3-ジフルオロ-4-ヒドロキシ)メタン、ビス(2, 6-ジフルオロ-4-ヒドロキシ)メタン、ビス(3, 5-ジフルオロ-4-ヒドロキシ)メタン、ビス(テトラフルオロ-4-ヒドロキシ)メタン、4, 4'-ビス(2-ヒドロキシヘキサフルオロイソプロピル)ジフェニルエーテル、4, 4'-イソプロピリデンビス(2, 6-ジフルオロフェノール)、テトラフルオロエチレンフリコー、ヘキサフルオロ-1, 3-プロパングリコール、2, 2', 3, 3'-テトラフルオロ-1, 4-ブタンジオール、オクタフルオロ-1, 4-ブタンジオール、パーフルオロ-1, 5-ペンタンジオール、パーフルオロ-1, 6-ヘキサンジオール、パーフルオロ-1, 7-ヘプタンジオール、パーフルオロ-1, 8-オクタンジオール、および上記OH-R-OH化合物のフッ素原子を、臭素原子、塩素原子に置換した化合物等が挙げられる。

#### 【0047】

H<sub>2</sub>N-R-NH<sub>2</sub>化合物〔Rの定義は一般式(I)に同一〕としては、2-アミノ-3-フルオロアニリン、2-アミノ-4-フルオロアニリン、2-アミノ-5-フルオロアニリン、2-アミノ-3, 4-ジフルオロアニリン、2-アミノ-3, 5-ジフルオロアニリン、2-アミノ-3, 6-ジフルオロアニリン、2-アミノ-3, 4, 5-トリフルオロアニリン、2-アミノ-3, 4, 6-トリフルオロアニリン、2-アミノ-テトラフルオロアニリン、2-アミノ-3-(トリフルオロメチル)アニリン、2-アミノ-4-(トリフルオロメチル)アニリン、2-アミノ-3, 4-ジ(トリフルオロメチル)アニリン、2-アミノ-

ー3, 5-ジ (トリフルオロメチル) アニリン、2-アミノー3, 6-ジ (トリフルオロメチル) アニリン、2-アミノー3, 4, 5-トリ (トリフルオロメチル) アニリン、2-アミノー3, 4, 6-トリ (トリフルオロメチル) アニリン、2-アミノ-テトラ (トリフルオロメチル) アニリン、3-アミノー2-フルオロアニリン、3-アミノー4-フルオロアニリン、3-アミノー5-フルオロアニリン、3-アミノー2, 4-ジフルオロアニリン、3-アミノー2, 5-フルオロアニリン、3-アミノー4, 5-ジフルオロアニリン、3-アミノー4, 6-ジフルオロアニリン、3-アミノー5, 6-ジフルオロアニリン、3-アミノー2, 4, 5-トリフルオロアニリン、3-アミノー4, 5, 6-トリフルオロアニリン、3-アミノ-テトラフルオロアニリン、3-アミノー2- (トリフルオロメチル) アニリン、3-アミノー4- (トリフルオロメチル) アニリン、3-アミノー5- (トリフルオロメチル) アニリン、3-アミノー2, 4-ジ (トリフルオロメチル) アニリン、3-アミノー2, 5- (トリフルオロメチル) アニリン、3-アミノー4, 5-ジ (トリフルオロメチル) アニリン、3-アミノー4, 6-ジ (トリフルオロメチル) アニリン、3-アミノー5, 6-ジ (トリフルオロメチル) アニリン、3-アミノー2, 4, 5-トリ (トリフルオロメチル) アニリン、3-アミノー4, 5, 6-トリ (トリフルオロメチル) アニリン、3-アミノ-テトラ (トリフルオロメチル) アニリン、4-アミノー2-フルオロアニリン、4-アミノー3-フルオロアニリン、4-アミノー2, 3-ジフルオロアニリン、4-アミノー2, 5-ジフルオロアニリン、4-アミノー2, 6-ジフルオロアニリン、4-アミノー2, 3, 5-トリフルオロアニリン、4-アミノー2, 3, 6-トリフルオロアニリン、4-アミノ-テトラフルオロアニリン、4-アミノー2- (トリフルオロメチル) アニリン、4-アミノー3- (トリフルオロメチル) アニリン、4-アミノー2, 3-ジ (トリフルオロメチル) アニリン、4-アミノー2, 5-ジ (トリフルオロメチル) アニリン、4-アミノー2, 6-ジ (トリフルオロメチル) アニリン、4-アミノー2, 3, 5-トリ (トリフルオロメチル) アニリン、4-アミノー2, 3, 6-トリ (トリフルオロメチル) アニリン、4-アミノ-テトラ (トリフルオロメチル) アニリン、2-アミノー6-フルオロベンジルアミン、1, 5-ジアミノー2-フル

オロナフタレン、1, 5-ジアミノ-3-フルオロナフタレン、1, 5-ジアミノ-4-フルオロナフタレン、1, 5-ジアミノ-2, 3-ジフルオロナフタレン、1, 5-ジアミノ-2, 4-ジフルオロナフタレン、1, 5-ジアミノ-2, 6-ジフルオロナフタレン、1, 5-ジアミノ-2, 7-ジフルオロナフタレン、1, 5-ジアミノ-2, 8-ジフルオロナフタレン、1, 5-ジアミノ-3, 4-ジフルオロナフタレン、1, 5-ジアミノ-3, 8-ジフルオロナフタレン、1, 5-ジアミノ-4, 8-ジフルオロナフタレン、1, 5-ジアミノ-2, 3, 4-トリフルオロナフタレン、1, 5-ジアミノ-2, 3, 6-トリフルオロナフタレン、1, 5-ジアミノ-2, 3, 7-トリフルオロナフタレン、1, 5-ジアミノ-2, 3, 8-トリフルオロナフタレン、1, 5-ジアミノ-2, 3, 6, 7-テトラフルオロナフタレン、1, 5-ジアミノ-ヘキサフルオロナフタレン、2, 6-ジアミノ-1-フルオロナフタレン、2, 6-ジアミノ-3-フルオロナフタレン、2, 6-ジアミノ-4-フルオロナフタレン、2, 6-ジアミノ-1, 3-ジフルオロナフタレン、2, 6-ジアミノ-1, 4-ジフルオロナフタレン、2, 6-ジアミノ-1, 5-ジフルオロナフタレン、2, 6-ジアミノ-3, 4-ジフルオロナフタレン、2, 6-ジアミノ-3, 5-ジフルオロナフタレン、2, 6-ジアミノ-4, 5-ジフルオロナフタレン、2, 6-ジアミノ-1, 3, 4-トリフルオロナフタレン、2, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリフルオロナフタレン、2, 6-ジアミノ-3, 4, 5-トリフルオロナフタレン、2, 6-ジアミノ-1, 3, 4, 5-テトラフルオロナフタレン、2, 6-ジアミノ-ヘキサフルオロナフタレン、4-アミノ-4'-(N-メチルアミノ)-2, 3, 4, 5-テトラフルオロビフェニル、4-アミノ-4'-(N-メチルアミノ)-2, 2', 4, 4'-テトラフルオロビフェニル、4-アミノ-4'-(N-メチルアミノ)-2, 2', 3, 3', 4, 4', 5, 5', 6, 6'-オクタフルオロビフェニル、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノビフェニル、4, 4'-ジアミノオクタフルオロビフェニル、ビス(4-アミノ-2, 3-ジフルオロフェニル)メタン、ビス(4-アミノ-2, 6-ジフルオロフェニル)メタン、ビス(4-アミノ-3, 5-ジフル

オロフェニル)メタン、ビス(4-アミノ-テトラフルオロフェニル)メタン、  
2, 2-ビス(3-アミノ-4-メチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,  
2-ビス[4-(4-アミノフェニル)]-ヘキサフルオロプロパン、2, 2-  
ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ビス(2-  
アミノ-ヘキサフルオロイソプロピル)ジフェニルエーテル、4, 4'-イソプ  
ロピリデンビス(2, 6-ジフロオロアニリン)、2, 4-ジアミノ-6-(4-  
フルオロフェニル)ピリミンジン、2, 4-ジアミノ-5-フルオロキナゾリ  
ン、4, 4'-ジアミノオクタフルオロビフェニル、テトラフルオロスクシンア  
ミド、テトラフルオロエチレンジアミン、ヘキサフルオロ-1, 3-プロペンジ  
アミン、2, 2', 3, 3'-テトラフルオロ-1, 4-ブチレンジアミン、オ  
クタフルオロ-1, 4-ブチレンジアミン、デカフルオロ-1, 5-ペンテンジ  
アミン、パーフルオロ-1, 6-ヘキセンジアミン、パーフルオロ-1, 7-ヘ  
プテンジアミン、パーフルオロ-1, 8-オクテンジアミンおよび上記 $H_2N-R-NH_2$ 化合物のフッ素原子を、臭素原子、塩素原子に置換した化合物等が挙  
げられる。

#### 【0048】

HLN-R-NLH型化合物〔RおよびLの定義は一般式(I)に同一〕とし  
ては、3-フルオロ-1, 2-ジ(N-メチルアミノ)ベンゼン、4-フルオロ  
-1, 2-ジ(N-メチルアミノ)ベンゼン、3, 4-ジフルオロ-1, 2-ジ  
(N-メチルアミノ)ベンゼン、3, 5-ジフルオロ-1, 2-ジ(N-メチル  
アミノ)ベンゼン、3, 6-ジフルオロ-1, 2-ジ(N-メチルアミノ)ベン  
ゼン、3, 4, 5-トリフルオロ-1, 2-ジ(N-メチルアミノ)ベンゼン、  
3, 4, 6-トリフルオロ-1, 2-ジ(N-メチルアミノ)ベンゼン、テトラ  
フルオロ-1, 2-ジ(N-メチルアミノ)ベンゼン、2-フルオロ-1, 3-  
ジ(N-メチルアミノ)ベンゼン、4-フルオロ-1, 3-ジ(N-メチルアミ  
ノ)ベンゼン、5-フルオロ-1, 3-ジ(N-メチルアミノ)ベンゼン、2,  
4-ジフルオロ-1, 3-ジ(N-メチルアミノ)ベンゼン、2, 5-フルオロ  
-1, 3-ジ(N-メチルアミノ)ベンゼン、4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジ  
(N-メチルアミノ)ベンゼン、4, 6-ジフルオロ-1, 3-ジ(N-メチル

アミノ) ベンゼン、5, 6-ジフルオロ-1, 3-ジ (N-メチルアミノ) ベンゼン、2, 4, 5-トリフルオロ-1, 3-ジ (N-メチルアミノ) ベンゼン、4, 5, 6-トリフルオロ-1, 3-ジ (N-メチルアミノ) ベンゼン、テトラフルオロ-1, 3-ジ (N-メチルアミノ) ベンゼン、2-フルオロ-1, 4-ジ (N-メチルアミノ) ベンゼン、3-フルオロ-1, 4-ジ (N-メチルアミノ) ベンゼン、2, 3-ジフルオロ-1, 4-ジ (N-メチルアミノ) ベンゼン、2, 5-ジフルオロ-1, 4-ジ (N-メチルアミノ) ベンゼン、2, 6-ジフルオロ-1, 4-ジ (N-メチルアミノ) ベンゼン、2, 3, 5-トリフルオロ-1, 4-ジ (N-メチルアミノ) ベンゼン、2, 3, 6-トリフルオロ-1, 4-ジ (N-メチルアミノ) ベンゼン、テトラフルオロ-1, 4-ジ (N-メチルアミノ) ベンゼン、2-フルオロ-1, 5-ジ (N-メチルアミノ) ナフタレン、3-フルオロ-1, 5-ジ (N-メチルアミノ) ナフタレン、4-フルオロ-1, 5-ジ (N-メチルアミノ) ナフタレン、2, 3-ジフルオロ-1, 5-ジ (N-メチルアミノ) ナフタレン、2, 4-ジフルオロ-1, 5-ジ (N-メチルアミノ) ナフタレン、2, 6-ジフルオロ-1, 5-ジ (N-メチルアミノ) ナフタレン、2, 7-ジフルオロ-1, 5-ジ (N-メチルアミノ) ナフタレン、2, 8-ジフルオロ-1, 5-ジ (N-メチルアミノ) ナフタレン、3, 4-ジフルオロ-1, 5-ジ (N-メチルアミノ) ナフタレン、3, 8-ジフルオロ-1, 5-ジ (N-メチルアミノ) ナフタレン、4, 8-ジフルオロ-1, 5-ジ (N-メチルアミノ) ナフタレン、2, 3, 4-トリフルオロ-1, 5-ジ (N-メチルアミノ) ナフタレン、2, 3, 6-トリフルオロ-1, 5-ジ (N-メチルアミノ) ナフタレン、2, 3, 7-トリフルオロ-1, 5-ジ (N-メチルアミノ) ナフタレン、2, 3, 8-トリフルオロ-1, 5-ジ (N-メチルアミノ) ナフタレン、2, 3, 6, 7-テトラフルオロ-1, 5-ジ (N-メチルアミノ) ナフタレン、ヘキサフルオロ-1, 5-ジ (N-メチルアミノ) ナフタレン、4, 4'-ジ (N-メチルアミノ) -2, 3, 4, 5-テトラフルオロビフェニル、4, 4'-ジ (N-メチルアミノ) -2, 2', 4, 4'-テトラフルオロビフェニル、4, 4'-ジ (N-メチルアミノ) -2, 2', 3, 3', 4, 4', 5, 5', 6, 6'-オクタフルオロビフェニル、ビス (4-

N-メチルアミノ)-2, 3-ジフルオロフェニル)メタン、ビス ( (N-メチルアミノ)-2, 6-ジフルオロフェニル)メタン、ビス (4-(N-メチルアミノ)-3, 5-ジフルオロフェニル)メタン、ビス (4-(N-メチルアミノ)-テトラフルオロフェニル)メタン、4, 4'-ビス (2-(N-メチルアミノ)-ヘキサフルオロイソプロピル)ジフェニルエーテル、テトラフルオロエチレンジアミン、ヘキサフルオロ-1, 3-プロペンジアミン、2, 2', 3, 3'-ヘキサフルオロ-1, 4-ブチレンジアミン、オクタフルオロ-1, 4-ブチレンジアミン、デカフルオロ-1, 5-ペンテンジアミン、パーフルオロ-1, 6-ヘキセンジアミン、パーフルオロ-1, 7-ヘプテンジアミン、パーフルオロ-1, 8-オクテンジアミン、1, 2-ジ (N-メチルアミノ)テトラフルオロエタン、1, 3-ジ (N-メチルアミノ)ヘキサフルオロプロパン、1, 4-ジ (N-メチルアミノ)-2, 2', 3, 3'-ヘキサフルオロブタン、1, 4-ジ (N-メチルアミノ)-オクタフルオロブタン、1, 5-ジ (N-メチルアミノ)-デカフルオロペンタン、1, 6-ジ (N-メチルアミノ)-パーフルオロヘキサン、1, 7-ジ (N-メチルアミノ)-パーフルオロペンタン、1, 8-ジ (N-メチルアミノ)-パーフルオロオクタン、5-フルオロウラシル、6-フルオロウラシル、1-フルオロキサンチン、3-フルオロキサンチン、7-フルオロキサンチン、3-フルオロアデニン、5-フルオロメチルウラシル、5-トリフルオロメチルウラシル、6-フルオロメチルウラシル、1-フルオロメチルキサンチン、3-フルオロメチルキサンチン、7-フルオロメチルキサンチン、3-フルオロメチルアデニンおよび上記HLN-R-NLH型化合物のフッ素原子を、臭素原子、塩素原子に置換した化合物等が挙げられる。

#### 【0049】

HO-R-NH<sub>2</sub>型化合物〔Rの定義は一般式(I)に同一〕としては、2-アミノ-3-フルオロフェノール、2-アミノ-4-フルオロフェノール、2-アミノ-3, 4-ジフルオロフェノール、2-アミノ-3, 5-ジフルオロフェノール、2-アミノ-3, 6-ジフルオロフェノール、2-アミノ-3, 4, 5-トリフルオロフェノール、2-アミノ-3, 4, 6-トリフルオロフェノール、2-アミノ-テトラフルオロフェノール、2-アミノ-3-(トリフルオロメ

チル) フェノール、2-アミノ-4- (トリフルオロメチル) フェノール、2-アミノ-3, 4-ジ (トリフルオロメチル) フェノール、2-アミノ-3, 5-ジ (トリフルオロメチル) フェノール、2-アミノ-3, 6-ジ (トリフルオロメチル) フェノール、2-アミノ-3, 4, 5-トリ (トリフルオロメチル) フェノール、2-アミノ-3, 4, 6-トリ (トリフルオロメチル) フェノール、2-アミノ-テトラ (トリフルオロメチル) フェノール、3-アミノ-2-フルオロフェノール、3-アミノ-4-フルオロフェノール、3-アミノ-5-フルオロフェノール、3-アミノ-2, 4-ジフルオロフェノール、3-アミノ-2, 5-フルオロフェノール、3-アミノ-4, 5-ジフルオロフェノール、3-アミノ-4, 6-ジフルオロフェノール、3-アミノ-5, 6-ジフルオロフェノール、3-アミノ-2, 4, 5-トリフルオロフェノール、3-アミノ-4, 5, 6-トリフルオロフェノール、3-アミノ-テトラフルオロフェノール、3-アミノ-2- (トリフルオロメチル) フェノール、3-アミノ-4- (トリフルオロメチル) フェノール、3-アミノ-5- (トリフルオロメチル) フェノール、3-アミノ-2, 4-ジ (トリフルオロメチル) フェノール、3-アミノ-2, 5- (トリフルオロメチル) フェノール、3-アミノ-4, 5-ジ (トリフルオロメチル) フェノール、3-アミノ-4, 6-ジ (トリフルオロメチル) フェノール、3-アミノ-5, 6-ジ (トリフルオロメチル) フェノール、3-アミノ-2, 4, 5-トリ (トリフルオロメチル) フェノール、3-アミノ-4, 5, 6-トリ (トリフルオロメチル) フェノール、3-アミノ-テトラ (トリフルオロメチル) フェノール、4-アミノ-2-フルオロフェノール、4-アミノ-3-フルオロフェノール、4-アミノ-2, 3-ジフルオロフェノール、4-アミノ-2, 5-ジフルオロフェノール、4-アミノ-2, 6-ジフルオロフェノール、4-アミノ-2, 3, 5-トリフルオロフェノール、4-アミノ-2, 3, 6-トリフルオロフェノール、4-アミノ-テトラフルオロフェノール、4-アミノ-2- (トリフルオロメチル) フェノール、4-アミノ-3- (トリフルオロメチル) フェノール、4-アミノ-2, 3-ジ (トリフルオロメチル) フェノール、4-アミノ-2, 5-ジ (トリフルオロメチル) フェノール、4-アミノ-2, 6-ジ (トリフルオロメチル) フェノール、4-アミノ-2, 3, 5

ートリ (トリフルオロメチル) フェノール、4-アミノ-2, 3, 6-トリ (トリフルオロメチル) フェノール、4-アミノ-テトラ (トリフルオロメチル) フェノール、5-アミノ-2-フルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-アミノ-3-フルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-アミノ-4-フルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-アミノ-2, 3-ジフルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-アミノ-2, 4-ジフルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-アミノ-2, 6-ジフルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-アミノ-2, 7-ジフルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-アミノ-2, 8-ジフルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-アミノ-3, 4-ジフルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-アミノ-3, 8-ジフルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-アミノ-4, 8-ジフルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-アミノ-2, 3, 4-トリフルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-アミノ-2, 3, 6-トリフルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-アミノ-2, 3, 7-トリフルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-アミノ-2, 3, 8-トリフルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-アミノ-2, 3, 6, 7-テトラフルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-アミノ-ヘキサフルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、2-アミノ-1-フルオロ-6-ヒドロキシナフタレン、2-アミノ-3-フルオロ-6-ヒドロキシナフタレン、2-アミノ-4-フルオロ-6-ヒドロキシナフタレンナフタレン、2-アミノ-1, 3-ジフルオロ-6-ヒドロキシナフタレン、2-アミノ-1, 4-ジフルオロ-6-ヒドロキシナフタレン、2-アミノ-1, 5-ジフルオロ-6-ヒドロキシナフタレン、2-アミノ-3, 4-ジフルオロ-6-ヒドロキシナフタレン、2-アミノ-3, 5-ジフルオロ-6-ヒドロキシナフタレン、2-アミノ-4, 5-ジフルオロ-6-ヒドロキシナフタレン、2-アミノ-1, 3, 4-トリフルオロ-6-ヒドロキシナフタレン、2-アミノ-1, 3, 5-トリフルオロ-6-ヒドロキシナフタレン、2-アミノ-1, 3, 4, 5-テトラフルオロ-6-ヒドロキシナフタレン、2-アミノ-ヘキサフルオロ-6-ヒドロキシナフタレン、ビス (4-アミノ-2, 3-ジフルオロフェニル) メタン、ビス (4-アミノ-2, 6-ジフルオロフェニル) メ



タン、ビス(4-ヒドロキシ3,5-ジフルオロフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシテトラフルオロフェニル)メタン、4,4'-ビス(2-アミノ-ヘキサフルオロイソプロピル)ジフェニルエーテル、4,4'-イソプロピリデンビス(2,6-ジフルオロアニリン)、3,5-ビス(トリフルオロメチル)ベンズアミドオキシム、5-(トリフルオロメチル)ピリジン-2-アルボキシアミドオキシム、2-アミノ-テトラフルオロエタノール、3-アミノ-ヘキサフルオロ-1-プロパノール、4-アミノ-2,2',3,3'-テトラフルオロ-1-ブタノール、4-アミノ-オクタフルオロ-1-ブタノール、5-アミノ-パーフルオロ-1-ペンタノール、6-アミノ-パーフルオロ-1-ヘキサノール、7-アミノ-パーフルオロ-1-ヘプタノール、8-アミノ-パーフルオロ-1-オクタノールおよび上記HO-R-NH<sub>2</sub>化合物のフッ素原子を、酸素原子、塩素原子に置換した化合物等が挙げられる。

#### 【0050】

HO-R-NLH型化合物〔LおよびRの定義は一般式(I)に同一〕としては、2-(N-メチルアミノ)-3-フルオロフェノール、2-(N-メチルアミノ)-4-フルオロフェノール、2-(N-メチルアミノ)-3,4-ジフルオロフェノール、2-(N-メチルアミノ)-3,5-ジフルオロフェノール、2-(N-メチルアミノ)-3,6-ジフルオロフェノール、2-(N-メチルアミノ)-3,4,5-トリフルオロフェノール、2-(N-メチルアミノ)-3,4,6-トリフルオロフェノール、2-(N-メチルアミノ)-テトラフルオロフェノール、3-(N-メチルアミノ)-2-フルオロフェノール、3-(N-メチルアミノ)-4-フルオロフェノール、3-(N-メチルアミノ)-5-フルオロフェノール、3-(N-メチルアミノ)-2,4-ジフルオロフェノール、3-(N-メチルアミノ)-2,5-フルオロフェノール、3-(N-メチルアミノ)-4,5-ジフルオロフェノール、3-(N-メチルアミノ)-4,6-ジフルオロフェノール、3-(N-メチルアミノ)-5,6-ジフルオロフェノール、3-(N-メチルアミノ)-2,4,5-トリフルオロフェノール、3-(N-メチルアミノ)-4,5,6-トリフルオロフェノール、3-(N-メチルアミノ)テトラフルオロフェノール、4-(N-メチルアミノ)-2-

フルオロフェノール、4-(N-メチルアミノ)-3-フルオロフェノール、4-(N-メチルアミノ)-2,3-ジフルオロフェノール、4-(N-メチルアミノ)-2,5-ジフルオロフェノール、4-(N-メチルアミノ)-2,6-ジフルオロフェノール、4-(N-メチルアミノ)-2,3,5-トリフルオロフェノール、4-(N-メチルアミノ)-2,3,6-トリフルオロフェノール、4-(N-メチルアミノ)テトラフルオロフェノール、5-(N-メチルアミノ)-2-フルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-(N-メチルアミノ)-3-フルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-(N-メチルアミノ)-4-フルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-(N-メチルアミノ)-2,3-ジフルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-(N-メチルアミノ)-2,4-ジフルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-(N-メチルアミノ)-2,6-ジフルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-(N-メチルアミノ)-2,7-ジフルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-(N-メチルアミノ)-2,8-ジフルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-(N-メチルアミノ)-3,4-ジフルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-(N-メチルアミノ)-3,8-ジフルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-(N-メチルアミノ)-4,8-ジフルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-(N-メチルアミノ)-2,3,4-トリフルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-(N-メチルアミノ)-2,3,6-トリフルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-(N-メチルアミノ)-2,3,8-トリフルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-(N-メチルアミノ)-2,3,6,7-テトラフルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-(N-メチルアミノ)ヘキサフルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、2-(N-メチルアミノ)-1-フルオロ-6-ヒドロキシナフタレン、2-(N-メチルアミノ)-3-フルオロ-6-ヒドロキシナフタレン、2-(N-メチルアミノ)-4-フルオロ-6-ヒドロキシナフタレン、2-(N-メチルアミノ)-1,3-ジフルオロ-6-ヒドロキシナフタレン、2-(N-メチルアミノ)-1,4-ジフルオロ-6-ヒドロキシナフタレン、2-(N-メチルアミノ)-1,5-ジフルオロ-6-ヒドロキシナフタレン、2-(N-メチル

アミノ) - 3, 4-ジフルオロ-6-ヒドロキシナフタレン、2-(N-メチルアミノ) - 3, 5-ジフルオロ-6-ヒドロキシナフタレン、2-(N-メチルアミノ) - 4, 5-ジフルオロ-6-ヒドロキシナフタレン、2-(N-メチルアミノ) - 1, 3, 4-トリフルオロ-6-ヒドロキシナフタレン、2-(N-メチルアミノ) - 1, 3, 5-トリフルオロ-6-ヒドロキシナフタレン、2-(N-メチルアミノ) - 3, 4, 5-トリフルオロ-6-ヒドロキシナフタレン、2-(N-メチルアミノ) - 1, 3, 4, 5-テトラフルオロ-6-ヒドロキシナフタレン、2-(N-メチルアミノ) ヘキサフルオロ-6-ヒドロキシナフタレン、ビス(4-(N-メチルアミノ) - 2, 3-ジフルオロフェニル) メタン、ビス(4-(N-メチルアミノ) - 2, 6-ジフルオロフェニル) メタン、ビス(4-ヒドロキシ 3, 5-ジフルオロフェニル) メタン、ビス(4-ヒドロキシテトラフルオロフェニル) メタン、4, 4'-ビス(2-(N-メチルアミノ) ヘキサフルオロイソプロピル) ジフェニルエーテル、4, 4'-イソプロピリデンビス(2, 6-ジフルオロアニリン)、2-(N-メチルアミノ) テトラフルオロエタノール、3-(N-メチルアミノ) ヘキサフルオロ-1-プロパノール、4-(N-メチルアミノ) - 2, 2', 3, 3'-テトラフルオロ-1-ブタノール、4-(N-メチルアミノ) オクタフルオロ-1-ブタノール、5-(N-メチルアミノ) パーフルオロ-1-ペンタノール、6-(N-メチルアミノ) パーフルオロ-1-ヘキサノール、7-(N-メチルアミノ) パーフルオロ-1-ヘプタノール、8-(N-メチルアミノ) パーフルオロ-1-オクタノール、2-(N-トリフルオロメチルアミノ) - 3-フルオロフェノール、2-(N-トリフルオロメチルアミノ) - 4-フルオロフェノール、2-(N-トリフルオロメチルアミノ) - 3, 4-ジフルオロフェノール、2-(N-トリフルオロメチルアミノ) - 3, 5-ジフルオロフェノール、2-(N-トリフルオロメチルアミノ) - 3, 6-ジフルオロフェノール、2-(N-トリフルオロメチルアミノ) - 3, 4, 5-トリフルオロフェノール、2-(N-トリフルオロメチルアミノ) - 3, 4, 6-トリフルオロフェノール、2-(N-トリフルオロメチルアミノ) テトラフルオロフェノール、3-(N-トリフルオロメチルアミノ) - 2-フルオロフェノール、3-(N-トリフルオロメチルアミノ) - 4-

フルオロフェノール、3-(N-トリフルオロメチルアミノ)-5-フルオロフェノール、3-(N-トリフルオロメチルアミノ)-2,4-ジフルオロフェノール、3-(N-トリフルオロメチルアミノ)-2,5-フルオロフェノール、3-(N-トリフルオロメチルアミノ)-4,5-ジフルオロフェノール、3-(N-トリフルオロメチルアミノ)-4,6-ジフルオロフェノール、3-(N-トリフルオロメチルアミノ)-5,6-ジフルオロフェノール、3-(N-トリフルオロメチルアミノ)-2,4,5-トリフルオロフェノール、3-(N-トリフルオロメチルアミノ)-4,5,6-トリフルオロフェノール、3-(N-トリフルオロメチルアミノ)テトラフルオロフェノール、4-(N-トリフルオロメチルアミノ)-2-フルオロフェノール、4-(N-トリフルオロメチルアミノ)-3-フルオロフェノール、4-(N-トリフルオロメチルアミノ)-2,3-ジフルオロフェノール、4-(N-トリフルオロメチルアミノ)-2,5-ジフルオロフェノール、4-(N-トリフルオロメチルアミノ)-2,6-ジフルオロフェノール、4-(N-トリフルオロメチルアミノ)-2,3,5-トリフルオロフェノール、4-(N-トリフルオロメチルアミノ)-2,3,6-トリフルオロフェノール、4-(N-トリフルオロメチルアミノ)テトラフルオロフェノール、5-(N-トリフルオロメチルアミノ)-2-フルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-(N-トリフルオロメチルアミノ)-3-フルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-(N-トリフルオロメチルアミノ)-4-フルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-(N-トリフルオロメチルアミノ)-2,3-ジフルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-(N-トリフルオロメチルアミノ)-2,4-ジフルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-(N-トリフルオロメチルアミノ)-2,6-ジフルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-(N-トリフルオロメチルアミノ)-2,7-ジフルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-(N-トリフルオロメチルアミノ)-2,8-ジフルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-(N-トリフルオロメチルアミノ)-3,4-ジフルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-(N-トリフルオロメチルアミノ)-3,8-ジフルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-(N-トリフルオロメチルアミノ)-4,8-ジフルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-(N-トリ

フルオロメチルアミノ) - 2, 3, 4-トリフルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-(N-トリフルオロメチルアミノ) - 2, 3, 6-トリフルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-(N-トリフルオロメチルアミノ) - 2, 3, 7-トリフルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-(N-トリフルオロメチルアミノ) - 2, 3, 8-トリフルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-(N-トリフルオロメチルアミノ) - 2, 3, 6, 7-テトラフルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-(N-トリフルオロメチルアミノ) ヘキサフルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、2-(N-トリフルオロメチルアミノ) - 1-フルオロ-6-ヒドロキシナフタレン、2-(N-トリフルオロメチルアミノ) - 3-フルオロ-6-ヒドロキシナフタレン、2-(N-トリフルオロメチルアミノ) - 4-フルオロ-6-ヒドロキシナフタレンナフタレン、2-(N-トリフルオロメチルアミノ) - 1, 3-ジフルオロ-6-ヒドロキシナフタレン、2-(N-トリフルオロメチルアミノ) - 1, 4-ジフルオロ-6-ヒドロキシナフタレン、2-(N-トリフルオロメチルアミノ) - 1, 5-ジフルオロ-6-ヒドロキシナフタレン、2-(N-トリフルオロメチルアミノ) - 3, 4-ジフルオロ-6-ヒドロキシナフタレン、2-(N-トリフルオロメチルアミノ) - 3, 5-ジフルオロ-6-ヒドロキシナフタレン、2-(N-トリフルオロメチルアミノ) - 4, 5-ジフルオロ-6-ヒドロキシナフタレン、2-(N-トリフルオロメチルアミノ) - 1, 3, 4-トリフルオロ-6-ヒドロキシナフタレン、2-(N-トリフルオロメチルアミノ) - 1, 3, 5-トリフルオロ-6-ヒドロキシナフタレン、2-(N-トリフルオロメチルアミノ) - 3, 4, 5-トリフルオロ-6-ヒドロキシナフタレン、2-(N-トリフルオロメチルアミノ) - 1, 3, 4, 5-テトラフルオロ-6-ヒドロキシナフタレン、2-(N-トリフルオロメチルアミノ) ヘキサフルオロ-6-ヒドロキシナフタレン、ビス(4-(N-トリフルオロメチルアミノ) - 2, 3-ジフルオロフェニル) メタン、ビス(4-(N-トリフルオロメチルアミノ) - 2, 6-ジフルオロフェニル) メタン、ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジフルオロフェニル) メタン、ビス(4-ヒドロキシテトラフルオロフェニル) メタン、4, 4'-ビス(2-(N-トリフルオロメチルアミノ) ヘキサフルオロイソプロピル) ジフェニルエーテル、4, 4

、1-イソプロピリデンピス (2, 6-ジフルオロアニリン)、2-(N-トリフルオロメチルアミノ) テトラフルオロエタノール、3-(N-トリフルオロメチルアミノ) ヘキサフルオロ-1-プロパノール、4-(N-トリフルオロメチルアミノ)-2, 2', 3, 3'-テトラフルオロ-1-ブタノール、4-(N-トリフルオロメチルアミノ) オクタフルオロ-1-ブタノール、5-(N-トリフルオロメチルアミノ) パーフルオロ-1-ペンタノール、6-(N-トリフルオロメチルアミノ) パーフルオロ-1-ヘキサノール、7-(N-トリフルオロメチルアミノ) パーフルオロ-1-ヘプタノール、8-(N-トリフルオロメチルアミノ) パーフルオロ-1-オクタノールおよび上記HO-R-NLH型化合物のフッ素原子を、臭素原子、塩素原子に置換した化合物等が挙げられる。

#### 【0051】

H<sub>2</sub>N-R-NLH型化合物〔LおよびRの定義は一般式(I)に同一〕としては、2-(N-メチルアミノ)-3-フルオロアニリン、2-(N-メチルアミノ)-4-フルオロアニリン、2-(N-メチルアミノ)-3, 4-ジフルオロアニリン、2-(N-メチルアミノ)-3, 5-ジフルオロアニリン、2-(N-メチルアミノ)-3, 6-ジフルオロアニリン、2-(N-メチルアミノ)-3, 4, 5-トリフルオロアニリン、2-(N-メチルアミノ)-3, 4, 6-トリフルオロアニリン、2-(N-メチルアミノ) テトラフルオロアニリン、3-(N-メチルアミノ)-2-フルオロアニリン、3-(N-メチルアミノ)-4-フルオロアニリン、3-(N-メチルアミノ)-5-フルオロアニリン、3-(N-メチルアミノ)-2, 4-ジフルオロアニリン、3-(N-メチルアミノ)-2, 5-フルオロアニリン、3-(N-メチルアミノ)-4, 5-ジフルオロアニリン、3-(N-メチルアミノ)-4, 6-ジフルオロアニリン、3-(N-メチルアミノ)-5, 6-ジフルオロアニリン、3-(N-メチルアミノ)-2, 4, 5-トリフルオロアニリン、3-(N-メチルアミノ)-4, 5, 6-トリフルオロアニリン、3-(N-メチルアミノ) テトラフルオロアニリン、4-(N-メチルアミノ)-2-フルオロアニリン、4-(N-メチルアミノ)-3-フルオロアニリン、4-(N-メチルアミノ)-2, 3-ジフルオロアニリン、4-(N-メチルアミノ)-2, 5-ジフルオロアニリン、4-(N

ーメチルアミノ)ー2, 6-ジフルオロアニリン、4- (N-メチルアミノ)ー2, 3, 5-トリフルオロアニリン、4- (N-メチルアミノ)ー2, 3, 6-トリフルオロアニリン、4- (N-メチルアミノ) テトラフルオロアニリン、5-アミノー2-フルオロー1- (N-メチルアミノ) ナフタレン、5-アミノー3-フルオロー1- (N-メチルアミノ) ナフタレン、5-アミノー4-フルオロー1- (N-メチルアミノ) ナフタレン、5-アミノー2, 3-ジフルオロー1- (N-メチルアミノ) ナフタレン、5-アミノー2, 4-ジフルオロー1- (N-メチルアミノ) ナフタレン、5-アミノー2, 6-ジフルオロー1- (N-メチルアミノ) ナフタレン、5-アミノー2, 7-ジフルオロー1- (N-メチルアミノ) ナフタレン、5-アミノー2, 8-ジフルオロー1- (N-メチルアミノ) ナフタレン、5-アミノー3, 4-ジフルオロー1- (N-メチルアミノ) ナフタレン、5-アミノー3, 8-ジフルオロー1- (N-メチルアミノ) ナフタレン、5-アミノー4, 8-ジフルオロー1- (N-メチルアミノ) ナフタレン、5-アミノー2, 3, 4-トリフルオロー1- (N-メチルアミノ) ナフタレン、5-アミノー2, 3, 6-トリフルオロー1- (N-メチルアミノ) ナフタレン、5-アミノー2, 3, 7-トリフルオロー1- (N-メチルアミノ) ナフタレン、5-アミノー2, 3, 8-トリフルオロー1- (N-メチルアミノ) ナフタレン、5-アミノー2, 3, 6, 7-テトラフルオロー1- (N-メチルアミノ) ナフタレン、5-アミノーヘキサフルオロー1- (N-メチルアミノ) ナフタレン、2-アミノー1-フルオロー6- (N-メチルアミノ) ナフタレン、2-アミノー3-フルオロー6- (N-メチルアミノ) ナフタレン、2-アミノー4-フルオロー6- (N-メチルアミノ) ナフタレンナフタレン、2-アミノー1, 3-ジフルオロー6- (N-メチルアミノ) ナフタレン、2-アミノー1, 4-ジフルオロー6- (N-メチルアミノ) ナフタレン、2-アミノー1, 5-ジフルオロー6- (N-メチルアミノ) ナフタレン、2-アミノー3, 4-ジフルオロー6- (N-メチルアミノ) ナフタレン、2-アミノー3, 5-ジフルオロー6- (N-メチルアミノ) ナフタレン、2-アミノー4, 5-ジフルオロー6- (N-メチルアミノ) ナフタレン、2-アミノー1, 3, 4-トリフルオロー6- (N-メチルアミノ) ナフタレン、2-アミノー1, 3, 5-

トリフルオロー6-(N-メチルアミノ)ナフタレン、2-アミノ-3, 4, 5-トリフルオロー6-(N-メチルアミノ)ナフタレン、2-アミノ-1, 3, 4, 5-テトラフルオロー6-(N-メチルアミノ)ナフタレン、2-アミノ-ヘキサフルオロー6-(N-メチルアミノ)ナフタレン、4-アミノ-4'-(N-メチルアミノ)-2, 3, 4, 5-テトラフルオロビフェニル、4-アミノ-4'-(N-メチルアミノ)-2, 2', 4, 4'-テトラフルオロビフェニル、4-アミノ-4'-(N-メチルアミノ)-2, 2', 3, 3', 4, 4', 5, 5', 6, 6'-オクタフルオロビフェニル、(4-アミノ-2, 3-ジフルオロフェニル)(4-(N-メチルアミノ)-2, 3-ジフルオロフェニル)メタン、(4-アミノ-2, 6-ジフルオロフェニル)(4-(N-メチルアミノ)-2, 6-ジフルオロフェニル)メタン、(4-アミノ-3, 5-ジフルオロフェニル)(4-(N-メチルアミノ)-3, 5-ジフルオロフェニル)メタン、(4-アミノ-テトラフルオロフェニル)(4-(N-メチルアミノ)-テトラフルオロフェニル)メタン、(4-(2-アミノ-ヘキサフルオロイソプロピル))(4-(4-(N-メチルアミノ)-ヘキサフルオロイソプロピル))ジフェニルエーテル、1-アミノ-2-(N-メチルアミノ)テトラフルオロエタン、1-アミノ-3-(N-メチルアミノ)-ヘキサフルオロプロパン、1-アミノ-4-(N-メチルアミノ)-2, 2', 3, 3'-ヘキサフルオロブタン、1-アミノ-4-(N-メチルアミノ)-オクタフルオロブタン、1-アミノ-5-(N-メチルアミノ)-デカフルオロペンタン、1-アミノ-6-(N-メチルアミノ)-パーフルオロヘキサン、1-アミノ-7-(N-メチルアミノ)-パーフルオロペンタン、1-アミノ-8-(N-メチルアミノ)-パーフルオロオクタン、(4-ブロモテトラフルオロフェニル)ヒドラジン、2-クロロ-6-フルオロフェイルヒドラジン、3-クロロ-4-フルオロフェイルヒドラジン、2-クロロ-4-(トリフルオロメチル)フェニルヒドラジン、2-クロロ-5-トリフルオロメチルフェニルヒドラジン、2, 4-ジクトト-6-(トリフルオロメチル)フェニルヒドラジン、2, 6-ジクトト-6-(トリフルオロメチル)フェニルヒドラジン、2, 4-フルオロフェニルヒドラジン、2, 5-フルオロフェニルヒドラジン、5-フルオロ-2-メチルフェニルヒドラ



ジン、4-フルオロフェニルヒドラジン、ペンタフルオロフェニルヒドラジン、4-(トリフルオロメトキシ)フェニルヒドラジン、2-(トリフルオロメチル)フェニルヒドラジン、2-アミノ-6-フルオロプリン、2-アミノ-6-トリフルオロメチルプリンおよび上記 $H_2N-R-NLH$ 型化合物のフッ素原子を、臭素原子、塩素原子に置換した化合物等が挙げられる。

### 【0052】

これらのうちで好ましくは、テトラフルオロレゾルシン、テトラフルオロハイドロキノン、テトラプロモハイドロキノン、1,4-ビス(2-ヒドロキシヘキサフルオロイソプロピル)ベンゼン、4,4'-ビス(2-ヒドロキシヘキサフルオロイソプロピル)ジフェニル、4,4'-ビス(2-ヒドロキシヘキサフルオロイソプロピル)ジフェニルエーテル、2,2',3,3'-テトラフルオロ-1,4-ブタンジオール、2-アミノ-5-フルオロアニリン、2-アミノ-6-フルオロベンジルアミン、2,2'-ビス(トリフルオロメチル)-4,4'-ジアミノビフェニル、3,3'-ビス(トリフルオロメチル)-4,4'-ジアミノビフェニル、4,4'-ジアミノオクタフルオロビフェニル、2,2-ビス(3-アミノ-4-メチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェニル)]ヘキサフルオロプロパン、2,4-ジアミノ-6-(4-フルオロフェニル)ピリミンジン、2,4-ジアミノ-5-フルオロキナゾリン、4,4'-ジアミノオクタフルオロビフェニル、テトラフルオロスクシンアミド、5-トリフルオロメチルウラシル、4-アミノ-3-フルオロフェノール、3,5-ビス(トリフルオロメチル)ベンズアミドオキシム、5-(トリフルオロメチル)ピリジン-2-アルボキシアミドオキシム、(4-プロモテトラフルオロフェニル)ヒドラジン、2-クロロ-6-フルオロフェイルヒドラジン、3-クロロ-4-フルオロフェイルヒドラジン、2-クロロ-4-(トリフルオロメチル)フェニルヒドラジン、2-クロロ-5-トリフルオトメチルフェニルヒドラジン、2,4-ジクトト-6-(トリフルオロメチル)フェニルヒドラジン、2,6-ジクトト-6-(トリフルオロメチル)フェニルヒドラジン、2,4-フルオロフェニルヒドラジン、2,5-フルオロフェニルヒドラジン、5-フル

オロー 2-メチルフェニルヒドラジン、4-フルオロフェニルヒドラジン、ペンタフルオロフェニルヒドラジン、4-(トリフルオロメトキシ)フェニルヒドラジン、2-(トリフルオロメチル)フェニルヒドラジンであり、特に好ましくは、テトラフルオロレゾルシン、テトラフルオロハイドロキノン、テトラブromoハイドロキノン、4,4'-ジアミノオクタフルオロビフェニルである。

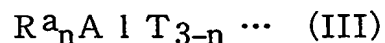
### 【0053】

#### (B) 有機アルミニウム化合物

本発明に係るオレフィン重合用触媒は、(A) (a) 遷移金属化合物、(b) 有機アルミニウムオキシ化合物、および (c) 多価官能性有機ハロゲン化物を接触させて得られる固体状遷移金属触媒成分と、必要に応じて、(B) 有機アルミニウム化合物を含むこともできる。

本発明で用いられる (B) 有機アルミニウム化合物としては、たとえば下記一般式 (III) で表される有機アルミニウム化合物を例示することができる。

### 【0054】



(式中、 $R^a$ は炭素数1～12の炭化水素基であり、Tはハロゲン原子または水素原子であり、nは1～3である。)

### 【0055】

上記一般式 (III) において、 $R^a$ は炭素数1～12の炭化水素基例えばアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基であるが、具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、ヘプチル基、ノニル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、トリル基などである。

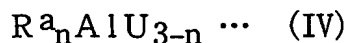
このような有機アルミニウム化合物 (d) としては、具体的にはトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリ2-エチルヘキシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム；イソプレニルアルミニウムなどのアルケニルアルミニウム；ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジイソプロピルアルミニウムクロリド、ジイソブチルアルミニウムク

ロリド、ジメチルアルミニウムプロミドなどのジアルキルアルミニウムハライド；メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、イソプロピルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキプロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド；メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、イソプロピルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジプロミドなどのアルキルアルミニウムジハライド；ジメチルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジヒドロフェニルアルミニウム、ジイソプロピルアルミニウムハイドライド、ジ-n-ブチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、ジイソヘキシルアルミニウムハイドライド、ジフェニルアルミニウムハイドライド、ジシクロヘキシルアルミニウムハイドライド、ジ-sec-ヘプチルアルミニウムハイドライド、ジ-sec-ノニルアルミニウムハイドライドなどのアルキルアルミニウムハイドライドなどが挙げられる。

#### 【0056】

また有機アルミニウム化合物（B）として、下記一般式（IV）で表される化合物を用いることもできる。

#### 【0057】



（式中、 $R^a$ は上記と同様であり、 $U$ は $-OR^b$ 基、 $-OSiR^c_3$ 基、 $-OAlR^{d_2}$ 基、 $-NRe_2$ 基、 $-SiR^f_3$ 基または $-N(R^g)AlR^h_2$ 基であり、 $n$ は1～2であり、 $R^b$ 、 $R^c$ 、 $R^d$ 、および $R^h$ はメチル基、エチル基、イソプロピル基、イソブチル基、シクロヘキシル基、フェニル基などであり、 $Re$ は水素原子、メチル基、エチル基、イソプロピル基、フェニル基、トリメチルシリル基などであり、 $R^f$ および $R^g$ はメチル基、エチル基などである。）

#### 【0058】

このような有機アルミニウム化合物としては、具体的には以下のような化合物が用いられる。

(1)  $R^a_n Al (OR^b)_{3-n}$ で表される化合物、例えばジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジイソブチルアルミニウムメトキ

シドなど; (2)  $R^nAl(OSiR^c_3)_{3-n}$  で表される化合物、たとえば  $Et_2Al(OSiMe_3)$ 、 $(iso-Bu)_2Al(OSiMe_3)$ 、 $(iso-Bu)_2Al(OSiEt_3)$  など; (3)  $R^nAl(OAlR^d_2)_{3-n}$  で表される化合物、たとえば、 $Et_2AlOAlEt_2$ 、 $(iso-Bu)_2AlOAl(iso-Bu)_2$  など; (4)  $R^nAl(NR^e)_{3-n}$  で表される化合物、たとえば  $Me_2AlNEt_2$ 、 $Et_2AlNHMe$ 、 $Me_2AlNHEt$ 、 $Et_2AlN(SiMe_3)_2$ 、 $(iso-Bu)_2AlN(SiMe_3)_2$  など; (5)  $R^nAl(SiR^f_3)_{3-n}$  で表される化合物、たとえば  $(iso-Bu)_2AlSiMe_3$  など; (6)  $R^nAl[N(R^g)AlR^h_2]_{3-n}$  で表される化合物、たとえば  $Et_2AlN(Me)AlEt_2$ 、 $(iso-Bu)_2AlN(Et)Al(iso-Bu)_2$  など。

上記一般式 (III) および (IV) で表される有機アルミニウム化合物の中では、一般式  $R^a_3Al$  で表される化合物が好ましく、 $R^a$  が炭素原子数 1~4 のアルキル基であるものが好ましい。

#### 固体状担体

本発明において使用される固体状担体は、無機あるいは有機の化合物であって、粒径が  $10 \sim 300 \mu m$ 、好ましくは  $20 \sim 200 \mu m$  の顆粒状ないしは微粒子状の固体が使用される。このうち無機担体としては多孔質酸化物が好ましく、具体的には  $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $MgO$ 、 $ZrO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $B_2O_3$ 、 $CaO$ 、 $ZnO$ 、 $BaO$ 、 $ThO_2$  など、またはこれらの混合物、たとえば  $SiO_2-MgO$ 、 $SiO_2-Al_2O_3$ 、 $SiO_2-TiO_2$ 、 $SiO_2-V_2O_5$ 、 $SiO_2-Cr_2O_3$ 、 $SiO_2-TiO_2-MgO$  などを例示することができる。これらの中で  $SiO_2$  および  $Al_2O_3$  からなる群から選ばれた少なくとも 1 種の成分を主成分とするものが好ましい。なお、上記無機酸化物には少量の  $Na_2CO_3$ 、 $K_2CO_3$ 、 $CaCO_3$ 、 $MgCO_3$ 、 $Na_2SO_4$ 、 $Al_2(SO_4)_3$ 、 $BaSO_4$ 、 $KNO_3$ 、 $Mg(NO_3)_2$ 、 $Al(NO_3)_3$ 、 $Na_2O$ 、 $K_2O$ 、 $Li_2O$  などの炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、酸化物成分を含有していても差しつかえない。

#### 【0059】

このような固体状担体は、その種類および製法により性状は異なるが、本発明に好ましく用いられる固体状担体は、比表面積が  $50 \sim 1000 m^2/g$ 、好ま

しくは  $100 \sim 700 \text{ m}^2/\text{g}$  であり、細孔容積が  $0.3 \sim 2.5 \text{ cm}^3/\text{g}$  であることが望ましい。該固体状担体は、必要に応じて  $100 \sim 1000^\circ\text{C}$ 、好ましくは  $150 \sim 700^\circ\text{C}$  の温度で焼成して用いられる。

#### 【0060】

さらに、本発明に用いることのできる固体状担体としては、粒径が  $10 \sim 300 \mu\text{m}$  である有機化合物の顆粒状ないしは微粒子状固体を挙げることができる。これら有機化合物としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテンなどの炭素数  $2 \sim 14$  の  $\alpha$ -オレフィンを主成分として生成される（共）重合体あるいはビニルシクロヘキサン、スチレンを主成分として生成される重合体もしくは共重合体を例示することができる。

#### 【0061】

次に、本発明のオレフィン重合用固体触媒についてより具体的に説明する。本発明のオレフィン重合用固体触媒は、固体状担体と、(A) (a) シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を一個以上含む周期律表 4 族の遷移金属化合物、(b) 有機アルミニウムオキシ化合物、および (c) 前記一般式 (I) で示される多価官能性有機ハロゲン化合物を接触させて得られる固体状遷移金属触媒成分と、必要に応じて、(B) 有機アルミニウム化合物からなることを特徴としている。なお、(A) 固体状遷移金属触媒成分を成分 (a)、(b) および (c) から調製する際には、さらに成分 (d) 有機アルミニウム化合物を共存させることができる。この (d) 有機アルミニウム化合物としては、前記の (B) 有機アルミニウム化合物を制限なく用いることができる。

#### 【0062】

次に、上記の (A) 固体状遷移金属触媒成分を調製する方法について述べる。成分 (a)、成分 (b)、成分 (c) および固体状担体から (A) 固体状遷移金属触媒成分調製する場合では、成分 (a)、成分 (b)、成分 (c) および固体状担体を不活性炭化水素中で混合接触させることにより調製することができる。

この際の各成分の混合順序は任意であるが、成分 (a) と成分 (c) とを直接、混合接触させることは避けることが望ましい。このような直接的な接触では、成分 (a) の分解・変質を招く恐れがあり、最終的に得られるオレフィン重合触

媒の触媒活性を著しく低下させてしまう可能性が高い。

【0063】

好ましい接触順序としては、例えば、

- i) 固体状担体に、成分 (b) を混合接触させ、次いで成分 (a) を接触させた後に、成分 (c) を接触させる方法、
- ii) 固体状担体に、成分 (b) を混合接触させ、次いで成分 (c) を接触させた後に、成分 (a) を接触させる方法、
- iii) まず成分 (a) と成分 (b) とを混合接触させ、次いで固体状担体、引き続き成分 (c) を混合接触させる方法、
- iv) 成分 (b) と成分 (c) との接触混合物に、固体状担体を接触させ、引き続き成分 (a) を混合接触させる方法などが挙げられる。

【0064】

成分 (a)、成分 (b)、成分 (c)、成分 (d) および固体状担体から (A) 固体状遷移金属触媒成分調製する場合では、成分 (a)、成分 (b)、成分 (c)、成分 (d) および固体状担体を不活性炭化水素中で混合接触させることにより調製することができる。

この際の各成分の混合順序は任意であるが、成分 (a) と成分 (c) とを直接、混合接触させることは、上述と同様の理由から避けることが望ましい。

好ましい接触順序としては、例えば、

- i) 固体状担体に、成分 (b) を混合接触させ、次いで成分 (a) を接触させた後に、成分 (c)、成分 (d)、または成分 (c) と成分 (d) との接触混合物を、接触させる方法、
- ii) 固体状担体に、成分 (b) を混合接触させ、次いで成分 (c) を接触させた後に、成分 (a) または成分 (d) を接触させる方法、
- iii) まず成分 (a) と成分 (b) とを混合接触させ、次いで固体状担体、引き続き成分 (c)、成分 (d)、または成分 (c) と成分 (d) との接触混合物を、接触させる方法、
- iv) 成分 (b) と成分 (c) との接触混合物に、固体状担体を接触させ、引き続き

き成分 (a) または成分 (d) を混合接触させる方法などが挙げられる。

#### 【0065】

本発明では、上記各成分を混合するに際して、成分 (a) は、固体状担体 1 g あたり、 $10^{-6}$ ～ $5 \times 10^{-4}$ モル、好ましくは $5 \times 10^{-6}$ ～ $2 \times 10^{-4}$ モルの量で用いられ、成分 (a) の濃度は、 $10^{-5}$ ～ $5 \times 10^{-3}$ モル／リットル—溶媒、好ましくは $5 \times 10^{-5}$ ～ $2 \times 10^{-2}$ モル／リットル—溶媒の範囲である。成分 (b) は、該成分 (b) に由来するアルミニウム (A1) と、成分 (a) に由来する遷移金属との原子比 (A1／遷移金属) で、10～1000、好ましくは50～500の量で用いられる。成分 (c) は、成分 (b) に由来するアルミニウム 1 モルに対し、0.01～5.0モル、好ましくは0.02～1.0モル、より好ましくは0.03～0.5モルの量で用いられる。また、成分 (d) が用いられる場合は、該成分 (d) 中のアルミニウム原子 (A1-d) と成分 (b) 中のアルミニウム原子 (A1-b) とのグラム原子比 (A1-d／A1-b) で、0.01～2.0、好ましくは0.02～1.0の量で用いられる。上記各成分を混合する際の混合温度は、 $-50 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-20 \sim 120^{\circ}\text{C}$ であり、接触時間は1～1000分間、好ましくは5～600分間である。また、混合接触時には混合温度を変化させてもよい。

#### 【0066】

本発明では、好ましい接触形態の一つとして、成分 (b) および成分 (c) を、あらかじめ不活性炭化水素中で混合接触させ、成分 (b) と成分 (c) との混合接触物を含む溶液を調製した後に、該溶液と、他の成分とを混合接触させる方法が挙げられる。成分 (b) と成分 (c) とを混合接触させるに際して、成分 (b) の濃度は、0.01～5モル／リットル—溶媒、好ましくは0.1～3モル／リットル—溶媒の範囲である。成分 (c) は、成分 (b) に由来するアルミニウム 1 モルに対し、0.01～5.0モル、好ましくは0.02～1.0モル、より好ましくは0.03～0.5モルの量であることが望ましい。成分 (b) 成分 (c) とを混合接触する際の混合温度は、 $-20 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $0 \sim 120^{\circ}\text{C}$ であり、接触時間は1～1000分間、好ましくは5～600分間である。

## 【0067】

本発明で触媒の調製に用いられる不活性炭化水素として具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素あるいはこれらの混合物などを挙げることができる。

## 【0068】

本発明に係るオレフィン重合触媒では、成分（a）に由来する遷移金属原子が、固体状担体 1 g 当たり、 $5 \times 10^{-5}$ ～ $5 \times 10^{-2}$ グラム原子、好ましくは $10^{-5}$ ～ $10^{-2}$ グラム原子の量で担持され、成分（b）および必要により用いられる成分（d）に由来するアルミニウム原子が $10^{-3}$ ～1.0グラム原子、好ましくは $5 \times 10^{-3}$ ～ $5 \times 10^{-1}$ グラム原子の量で担持され、成分（c）が、 $5 \times 10^{-5}$ ～ $5 \times 10^{-2}$ モル、好ましくは $10^{-5}$ ～ $10^{-2}$ モルの量で担持されていることが望ましい。また、必要に応じて用いられる成分（B）は、成分（a）に由来する遷移金属原子 1 グラム原子当たり 500 モル以下、好ましくは 1～200 モルの量で用いられることが望ましい。

## 【0069】

本発明に関わるオレフィン重合では、重合反応を単段で行なっても良いし、二段以上の多段で行うこともできる。しかし、既に述べたように、多段重合方式は、本発明のエチレン系重合体の密度（d）、MFR、メチル分岐数とエチル分岐数の和（A+B）をほぼ一定値に保ったまま $MT/\eta^*$ を本発明のクレーム範囲内で任意に変えられるという特徴を持つことから、通常は多段、好ましくは二段または三段重合反応方式が採用される。本発明における二段重合は、通常、前段重合（以下の説明では「予備重合」と呼称する場合がある。）と後段重合（本重合）工程とから構成される。本発明の三段重合は、通常、予備重合と二段の本重合工程から構成される。

## 【0070】

予備重合触媒は、上記成分（a）、成分（b）、成分（c）および固体状担体



の存在下、通常、不活性炭化水素溶媒中、オレフィンを予備重合させることにより調製することができる。なお上記各成分 (a)、成分 (b)、成分 (c) および固体状担体からはオレフィン重合触媒が形成されていることが好ましい。このオレフィン重合触媒に加えて、さらに成分 (d) を添加してもよい。

#### 【0071】

予備重合に際して、成分 (a) は固体状担体 1 g 当り、遷移金属として  $10^{-6}$  ~  $5 \times 10^{-4}$  モル、好ましくは  $5 \times 10^{-6}$  ~  $2 \times 10^{-4}$  モルの量で用いられる。成分 (b) は、該成分 (b) のアルミニウム (Al) と成分 (a) の遷移金属との原子比 (Al / 遷移金属) で、10 ~ 1000、好ましくは 50 ~ 500 の量で用いられる。成分 (c) は、成分 (b) 1 モルに対し、0.01 ~ 5.0 モル、好ましくは 0.02 ~ 1.0 モル、より好ましくは 0.03 ~ 0.5 モルの量で用いられる。また、成分 (d) が用いられる場合は、該成分 (d) 中のアルミニウム原子 (Al-d) と成分 (b) 中のアルミニウム原子 (Al-b) との原子比 (Al-d / Al-b) で、0.01 ~ 5.0、好ましくは 0.02 ~ 1.0 の量で用いられる。

#### 【0072】

遷移金属化合物 (a) または各成分から形成されたオレフィン重合触媒の予備重合系における濃度は、遷移金属 / 重合容積 1 リットル比で、通常  $10^{-6}$  ~  $2 \times 10^{-2}$  モル / リットル、さらには  $5 \times 10^{-5}$  ~  $10^{-2}$  モル / リットルであることが望ましい。

予備重合温度は、 $-20 \sim 80^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは  $0 \sim 60^{\circ}\text{C}$  であり、また予備重合時間は、0.1 ~ 100 時間、好ましくは 0.2 ~ 50 時間程度である。予備重合には、後述する重合時に用いられるオレフィンと同様のオレフィンが用いられるが、好ましくはエチレンを主成分とするオレフィンである。

#### 【0073】

予備重合触媒は、不活性炭化水素溶媒を用いて調製されたオレフィン重合触媒懸濁液にオレフィンを導入してもよく、また不活性炭化水素溶媒中で生成したオレフィン重合触媒を懸濁液から分離した後、再び不活性炭化水素中に懸濁して、得られた懸濁液中にオレフィンを導入してもよい。

予備重合によって、固体状担体 1 g 当り 0.01~1000 g、好ましくは 0.1~800 g、さらに好ましくは 0.2~500 g の量のオレフィン重合体（予備重合体）が生成することが望ましい。

#### 【0074】

予備重合は回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても実施することができる。このように得られる予備重合触媒では、成分（a）に由来する遷移金属原子が、固体状担体 1 g 当たり、 $10^{-7}$ ~ $4 \times 10^{-2}$  グラム原子、好ましくは  $5 \times 10^{-7}$ ~ $2 \times 10^{-2}$  グラム原子の量で担持され、成分（b）に由来するアルミニウム原子が  $10^{-6}$ ~ $9.0 \times 10^{-1}$  グラム原子、好ましくは  $5 \times 10^{-6}$ ~ $5 \times 10^{-1}$  グラム原子の量で担持され、成分（c）が、 $5 \times 10^{-8}$ ~ $4 \times 10^{-2}$  モル、好ましくは  $10^{-8}$ ~ $2 \times 10^{-2}$  モルの量で担持されていることが望ましい。

#### 【0075】

次に、本発明に係るオレフィンの重合方法について説明する。本発明では、上記のオレフィン重合用固体触媒の存在下にオレフィンの重合を行う。重合は懸濁重合などの液相重合法あるいは気相重合法いずれにおいても実施できる。

液相重合法では上述した触媒調製の際に用いた不活性炭化水素と同じものを溶媒として用いることができ、またオレフィン自身を溶媒として用いることもできる。

本発明のオレフィン重合用触媒を用いてオレフィンの重合を行うに際して、上記のような触媒は、重合系内の成分（a）に由来する遷移金属原子の濃度として、 $10^{-8}$ ~ $10^{-3}$  グラム原子／リットル（重合容積）、好ましくは  $10^{-7}$ ~ $10^{-4}$  グラム原子／リットル（重合容積）の量で用いられることが望ましい。この際、所望により有機アルミニウムオキシ化合物を用いてもよい。有機アルミニウムオキシ化合物の使用量は、成分（a）に由来する遷移金属原子 1 グラム原子当たり 0~500 モルの範囲であることが望ましい。

#### 【0076】

オレフィンの重合温度は、スラリー重合法を実施する際には、 $-50$ ~ $100$  °C、好ましくは  $0$ ~ $90$  °C の範囲であることが望ましく、液相重合法を実施する際には、 $0$ ~ $250$  °C、好ましくは  $20$ ~ $200$  °C の範囲であることが望ましい。

。また、気相重合法を実施する際には、重合温度は0～120℃、好ましくは20～100℃の範囲であることが望ましい。重合圧力は、常圧～10MPa、好ましくは常圧～5MPaの条件下であり、重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。さらに重合を反応条件の異なる2段以上に分けて行うことも可能である。

#### 【0077】

得られるオレフィン重合体の分子量は、重合系に水素を存在させるか、あるいは重合温度を変化させることによって調節することができる。このような本発明のオレフィン重合触媒により重合することができるオレフィンとしては、エチレン、および炭素数が3～20の $\alpha$ -オレフィン、たとえばプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン；炭素数が5～20の環状オレフィン、たとえばシクロペンテン、シクロヘプテン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン、2-メチル1,4,5,8-ジメタノー1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレンなどを挙げることもできる。さらにスチレン、ビニルシクロヘキサン、ジエンなどを用いることもできる。

#### 【0078】

重合反応により得られた重合体粒子は、エチレン系重合体粒子および所望により添加される他の成分を、押出機、ニーダー等を用いて機械的にブレンドして、所定の大きさにカットすることによってペレット化してもよい。

#### 【0079】

本発明のエチレン系重合体には、本発明の目的を損なわない範囲で、耐候性安定剤、耐熱安定剤、帯電防止剤、スリップ防止剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、滑剤、顔料、染料、核剤、可塑剤、老化防止剤、塩酸吸収剤、酸化防止剤等の添加剤が必要に応じて配合されていてもよい。

#### 【0080】

本発明のエチレン系共重合体は、一般のフィルム成形やブロー成形、インジェクション成形及び押出成形に良好な成形性を発現する。フィルム成形では押出ラ

ミネート成形、Tダイフィルム成形、インフレーション成形（空冷、水冷、多段冷却、高速加工）などが挙げられる。得られたフィルムは単層でも使用することができるが、多層とすることでさらに様々な機能を付与することができる。その場合には、前記各成形法における共押出法が挙げられる。一方押出ラミネート成形やドライラミネート法のような貼合ラミネート成形法によって、共押出が困難な紙やバリアフィルム（アルミ箔、蒸着フィルム、コーティングフィルムなど）との積層が挙げられる。ブロー成形やインジェクション成形、押出成形での、共押出法による多層化での高機能製品の作製については、フィルム成形と同様に可能である。

#### 【0081】

本発明のエチレン系重合体を加工することにより得られるフィルムは、水物包装袋、液体スープ包袋、液体紙器、ラミ原反、特殊形状液体包装袋（スタンディングパウチ等）、規格袋、重袋、ラップフィルム、砂糖袋、油物包装袋、食品包装用等の各種包装用フィルム、輸液バック、農業用資材等に好適である。また、ナイロン、ポリエステル等の基材と貼り合わせて、多層フィルムとして用いることもできる。さらにブロー輸液バック、ブローボトル、押出成形によるチューブ、パイプ、引きちぎりキャップ、日用雑貨品等射出成形物、繊維、回転成形による大型成形品などにも用いることができる。

#### 【0082】

##### 【実施例】

以下実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

なお、本発明においてエチレン系重合体のTダイ成形におけるネックインの評価は下記のようにして行われる。

[小試ネックイン比(LNR)]小試ネックイン比(LNR)は、測定サンプルを小型のスリットダイスを用いてフィルム成形した際のネックイン量と、三井化学株式会社より市販されている高圧ラジカル重合法によるポリエチレン（商品名：ミラソンM11）を同様の方法によりフィルム成形した際のネックイン量との比によって決定される。小試ネックイン比(LNR)は、(a) キャピラリーレオメーター、(b) ス

リットダイス、(c) 冷却ロール、エアーノズル、(d) 引取ロール、からなる装置により測定される。

#### 【0083】

(a) キャピラリーレオメーターは溶融樹脂を押し出す役割を果たす。キャピラリーレオメーターは東洋精機製作所社製キャピラリーレオメーター：キャピログラフ1B（バレル系10mmφ）を用い、バレル温度200℃、ピストン速度50mm/分の条件で行った。なお、測定サンプルは1回の測定につき20g使用し、溶融時間は6分間とした。

#### 【0084】

(b) スリットダイスの上方向から眺めた図面を図1に、横方向から眺めた図面を図2に、A—B断面図を図3に示した。スリットダイスには、締め込みノズル(1)、ジョイント部(1)に接合したアダプターを介して、キャピラリーレオメーターのバレル下に固定され、プレートヒーターを用い200℃（図2の(3)は、熱電対挿入部）に加熱された。

#### 【0085】

(c) 冷却ロール、エアーノズルの正面方向の図面を図4に、横方向の図面を図5に示した。冷却ロール(4)、エアーノズル(5)はスリットダイス下に設置され、スリットダイス下端と冷却ロール(4)上端との距離が10mmになるように固定された。エアーノズル長は26cmであり、5.5mm間隔で直径1mmのエアー吹き出し孔が空けられている。冷却エアーの流量は50l/分の条件で行った。

#### 【0086】

(d) 引取ロールは、冷却ロールから1.45mの距離に、冷却ロール下端と引取ロール上端との高さが等しくなるように設置された。引取速度は1.95m/分の条件で行った。

#### 【0087】

測定サンプルのフィルムを上記装置により成形し、フィルム終端から1.75m～1.95mのフィルムをサンプリングした。測定サンプルのネックイン量(C)は、サンプリングしたフィルムのフィルム幅をスリットダイスのダイス幅(40mm)より差し引いた値により決定される。なお、フィルム幅は任意の3点につ

いて測定し、その平均値を用いた。また、三井化学株式会社より市販されている高圧ラジカル重合法によるポリエチレン（商品名：ミラソンM11）のネックイン量（d）も上記と同じ方法により決定される。小試ネックイン比（LNR）は、下記式（V）により決定される。

【0088】

小試ネックイン比（LNR）= C/D . . . （V）

【0089】

〔実施例1〕

#### 固体成分（S）の調製

窒素流通下、250℃で10時間乾燥したシリカ（SiO<sub>2</sub>）30gを、460mLのトルエンに懸濁した後、0℃まで冷却した。この懸濁液にメチルアルモキサン〔成分（b）〕のトルエン溶液（Al原子換算で1.52mmol/mL）140mLを1時間かけて滴下した。この際、系内の温度を0～2℃に保った。引き続き0℃で30分間反応させた後、1.5時間かけて95℃まで昇温し、その温度で4時間反応させた。その後60℃まで降温し、上澄み液をデカンテーションにより除去した。このようにして得られた固体成分をトルエンで3回洗浄した後、トルエンを加え、固体成分（S）のトルエンスラリーを調製した。得られた固体成分（S）の一部を採取し、濃度を調べたところ、スラリー濃度：0.124g/mL、Al濃度：0.463mmol/mLであった。

【0090】

#### 固体触媒成分（X-1）の調製

窒素置換した200mLのガラス製フラスコにトルエン50mLを入れ、攪拌下、上記で調製した固体成分（S）のトルエンスラリー（固体部換算で2.0g）を装入した。次に、エチレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド〔成分（a）〕のトルエン溶液（Zr原子換算で0.0011mmol/mL）33.9mLを15分かけて滴下し、室温で2時間反応させた。その後、上澄み液をデカンテーションにより除去し、トルエンで3回洗浄し、100mLのトルエンスラリーとした。次に、室温にてテトラフルオロヒドロキノン135.8mg〔成分（c）〕を装入し、40℃まで昇温した後、30分間反応させた。その後

、上澄み液をデカンテーションにより除去し、トルエンで3回洗浄し、50 mLのトルエンスラリーとした。さらに、室温にてメチルアルモキサン〔成分(b)〕のトルエン溶液(A1原子換算で0.15 mmol/mL) 50 mLを15分かけて滴下し、40℃まで昇温した後、30分間反応させた。その後、上澄み液をデカンテーションにより除去し、トルエンで3回、ヘキサンで3回洗浄し、デカン100 mLを加えて固体触媒成分(X-1)のデカンスラリーを調製した。得られた固体触媒成分(X-1)のデカンスラリーの一部を採取して濃度を調べたところ、Zr濃度0.0263 mg/mL、Al濃度3.61 mg/mLであった。

### 【0091】

#### 重合(2段重合)

<前段>十分に窒素置換した内容積1リットルのSUS製オートクレーブに精製ヘプタン 500 mLを入れ、エチレンを流通し、液相および気相をエチレンで飽和させた。20℃、エチレン雰囲気にて、トリイソブチルアルミニウム 0.375 mmol〔成分(B)〕、上記で調製した固体触媒成分(X-1)(ジルコニウム原子換算で0.004 mmol)をこの順に装入した。エチレン圧を0.78 MPa・Gとし、20℃にて30分間重合を行った後に脱圧し、オートクレーブ内のエチレンを窒素により置換した。

<後段>次に、水素-エチレン混合ガス(水素濃度:0.55 vol%)を用いて、系内を置換した後、1-ヘキセン10 mLを添加し、80℃に昇温して、0.78 MPa・Gにて20分間重合を行った。得られたポリマーを10時間、真空乾燥し、エチレン・1-ヘキセン共重合体35.6 gを得た。

[測定サンプルの調製]得られたエチレン系重合体に耐熱安定剤としてIrganox1076(チバスペシャリティケミカルズ)0.1重量%、Irgafos168(チバスペシャリティケミカルズ)0.1重量%を加え、東洋精機製作所製ラボプラスミルを用い、樹脂温度180℃、回転数50 rpm.で5分間溶融混練した。さらに、この溶融ポリマーを、神藤金属工業所製プレス成形機を用い、冷却温度20℃、冷却時間5分間、冷却圧力100 kg/cm<sup>2</sup>の条件にて冷却した。

メルトフローレート(MFR)、密度、溶融張力(MT)、せん断粘度( $\eta^*$ )

)、メチル分岐数およびエチル分岐数、小試ネックイン比(LNR)の測定結果を表1に示す。

### 【0092】

#### 〔実施例2〕

#### 重合(二段重合)

実施例1において、後段の重合時間20分間を、14分間に変更した以外は実施例1と同様にして重合を行った。得られたポリマーを10時間、真空乾燥し、エチレン・1-ヘキセン共重合体23.3gを得た。

〔測定サンプルの調製〕実施例1と同様の方法により測定サンプルの調製を行った。

メルトフローレート(MFR)、密度、溶融張力(MT)、せん断粘度( $\eta^*$ )、メチル分岐数およびエチル分岐数、小試ネックイン比(LNR)の測定結果を表1に示す。

### 【0093】

#### 〔実施例3〕

#### 重合(二段重合)

実施例1において、後段の重合時間20分間を、27分間に変更した以外は実施例1と同様にして重合を行った。得られたポリマーを10時間、真空乾燥し、エチレン・1-ヘキセン共重合体46.7gを得た。

〔測定サンプルの調製〕実施例1と同様の方法により測定サンプルの調製を行った。

メルトフローレート(MFR)、密度、溶融張力(MT)、せん断粘度( $\eta^*$ )、メチル分岐数およびエチル分岐数、小試ネックイン比(LNR)の測定結果を表1に示す。

### 【0094】

#### 〔比較例1〕

#### 固体成分(S')の調製

窒素流通下、250℃で10時間乾燥したシリカ( $\text{SiO}_2$ )179gを、2.75Lのトルエンに懸濁した後、0℃まで冷却した。この懸濁液にメチルアル



モキサン [成分 (b)] のトルエン溶液 (Al 原子換算で  $1.52 \text{ mmol/mL}$ )  $810 \text{ mL}$  を 1 時間かけて滴下した。この際、系内の温度を  $0 \sim 2^\circ\text{C}$  に保った。引続き  $0^\circ\text{C}$  で 30 分間反応させ、次いで  $1.5$  時間かけて  $95^\circ\text{C}$  まで昇温し、その温度で 4 時間反応させた。その後  $60^\circ\text{C}$  まで降温し、上澄み液をデカンテーションにより除去した。このようにして得られた固体成分をトルエンで 3 回洗浄した後、トルエンを加えて全量  $1225 \text{ mL}$  とし、固体成分 (S') のトルエンスラリーを調製した。得られた固体成分 (S') の一部を採取し、濃度を調べたところ、スラリー濃度:  $0.203 \text{ g/mL}$ 、Al 濃度:  $0.985 \text{ mmol/mL}$  であった。また、固体成分 (S') の一部を乾燥し、組成を調べたところ、固体成分  $1 \text{ g}$  当り Al 原子が  $131 \text{ mg}$  含まれていた。

#### 【0095】

##### 固体触媒成分 (X) の調製

次に、上記で調製した固体成分 (S) のトルエンスラリーに、攪拌下、エチレンビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド [成分 (a)] のトルエン溶液 (Zr 原子換算で  $1.21 \text{ mmol/L}$ )  $5.00$  リットルを  $75^\circ\text{C}$  で 30 分間かけて滴下し、さらに  $80^\circ\text{C}$  まで昇温した後に、この温度で 2 時間反応させた。その後、上澄み液を除去し、ヘキサンで 2 回洗浄した後、ヘキサンを加えて全量  $3.32 \text{ L}$  とし、固体触媒成分 (X) のヘキサンスラリーを調製した。得られた固体触媒成分 (X) の一部を乾燥し、組成を調べたところ、固体触媒成分  $1 \text{ g}$  当り Zr 原子が  $2.1 \text{ mg}$  含まれていた。

#### 【0096】

##### 予備重合触媒 (X') の調製

上記で得られた固体触媒成分 (X) のヘキサンスラリーを  $10^\circ\text{C}$  まで冷却した後、常圧下でエチレンを系内に連続的に供給した。この間、系内の温度は  $10 \sim 15^\circ\text{C}$  に保持した。その後、トリイソブチルアルミニウム [成分 (B)] のデカン溶液 (Al 原子換算で  $1.0 \text{ mmol/mL}$ )  $133 \text{ mL}$  と 1-ヘキセン  $16.6 \text{ mL}$  を添加し、予備重合を開始した。15 分後に系内の温度は  $35^\circ\text{C}$  まで上昇したが、その後は系内温度を  $32 \sim 35^\circ\text{C}$  に保持した。予備重合を開始してから 70 分後に、再び 1-ヘキセン  $5.5 \text{ mL}$  を添加した。更に、160 分後と 2

20分後にも同様に1-ヘキセン5.5 mLを添加した。

その後、予備重合開始から275分後に、系内を窒素により置換し、予備重合を停止した。次いで、上澄み液を除去し、ヘキサンで2回洗浄し、固体触媒成分(X) 1 g当り3 gのポリマーが予備重合された予備重合触媒(X')を得た。

#### 【0097】

##### 重合

連続式流動床気相重合装置を用い、全圧20 kg/cm<sup>2</sup>-G、重合温度80℃、ガス線速度0.8 m/sec. でエチレンと1-ヘキセンとの共重合を行った。上記で調製した予備重合触媒(X')を乾燥し、10 g/hrの割合で連続的に供給し、重合の間一定のガス組成を維持するためにエチレン、1-ヘキセン、水素および窒素を連続的に供給した(ガス組成: 1-ヘキセン/エチレン=1.1×10<sup>-2</sup>、エチレン濃度=62%)。得られたエチレン・1-ヘキセン共重合体の収量は、6.1 kg/hrであった。

#### 【0098】

[測定サンプルの調製]実施例1と同様の方法により測定サンプルの調製を行った。

メルトフローレート(MFR)、密度、溶融張力(MT)、せん断粘度( $\eta^*$ )、メチル分岐数およびエチル分岐数、小試ネックイン比(LNR)の測定結果を表1に示す。

#### 【0099】

##### [比較例2]

三井化学株式会社より市販されている気相重合法によるエチレン・1-ヘキセン共重合体(商品名:エボリュースP1520)のメルトフローレート(MFR)、密度、溶融張力(MT)、せん断粘度( $\eta^*$ )、メチル分岐数およびエチル分岐数、小試ネックイン比(LNR)の測定結果を表1に示す。

#### 【0100】

##### [比較例3]

ダウ・ケミカル・カンパニーより市販されている溶液重合法によるエチレン・1-オクテン共重合体(商品名:アフィニティーPF1140)のメルトフローレ-

ト (MFR)、密度、溶融張力 (MT)、せん断粘度 ( $\eta^*$ )、メチル分岐数およびエチル分岐数、小試ネックイン比 (LNR) の測定結果を表 1 に示す。

比較例 1、比較例 2 および比較例 3 はメチル分岐数とエチル分岐数の和に関しては請求項 1 に記載の要件を満たすものの、 $MT/\eta^*$  に関しては請求項 1 に記載の要件から外れている。このため、実施例 1、実施例 2 および実施例 3 に比べ LNR が大きい。

#### 【0101】

##### 〔比較例 4〕

三井化学株式会社より市販されている高圧ラジカル重合法によるポリエチレン (商品名: ミラソン M11) の メルトフローレート (MFR)、密度、溶融張力 (MT)、せん断粘度 ( $\eta^*$ )、メチル分岐数およびエチル分岐数、小試ネックイン比 (LNR) の測定結果を表 1 に示す。

比較例 4 は  $MT/\eta^*$  に関しては請求項 1 に記載の要件を満たすものの、メチル分岐数とエチル分岐数の和に関しては請求項 1 に記載の要件から外れている。このため、実施例 1、実施例 2 および実施例 3 に比べフィルムの機械的強度に劣ると推定される。

#### 【0102】

##### 【発明の効果】

本発明のエチレン系重合体は特定の分子構造と溶融物性を有しているので、Tダイ成形におけるネックインが小さく、かつ機械的強度に優れたフィルムを製造することができる。

#### 【0103】

【表 1】

	モノマー種	MFR g/10分	密度 kg/m <sup>3</sup>	MT g	$\eta^*$ P	MT/ $\eta^*$	Me分岐数(A) /1000C	Et分岐数(B) /1000C	A+B /1000C	LNR
実施例1	Hexene-1	6.71	945	6.4	$1.85 \times 10^4$	$3.48 \times 10^{-4}$	0.23	0.24	0.47	1.16
実施例2	Hexene-1	5.36	948	7.8	$2.08 \times 10^4$	$3.75 \times 10^{-4}$	0.04	0.07	0.11	1.16
実施例3	Hexene-1	6.77	945	6.5	$1.88 \times 10^4$	$3.46 \times 10^{-4}$	*1	0.09	0.09	1.21
比較例1	Hexene-1	1.99	919	3.9	$5.94 \times 10^4$	$6.57 \times 10^{-5}$	0.09	0.07	0.16	1.54
比較例2	Hexene-1	1.86	913	0.83	$3.68 \times 10^4$	$2.25 \times 10^{-5}$	*1	*1	*1	2.86
比較例3	Octene-1	1.70	899	2.0	$5.85 \times 10^4$	$3.35 \times 10^{-5}$	*1	*1	*1	2.10
比較例4		7.06	918	3.8	$1.49 \times 10^4$	$2.56 \times 10^{-4}$	1.3	8.1	9.4	1.00


\*1:検出下限(0.02/1000C)以下

## 【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明に係る小試ネックイン比を測定するためのスリットダイスの上方  
向から眺めた図面である。

【図 2】 同上スリットダイスの横方向から眺めた図面である。

【図 3】 同上スリットダイスのA—B断面図である。

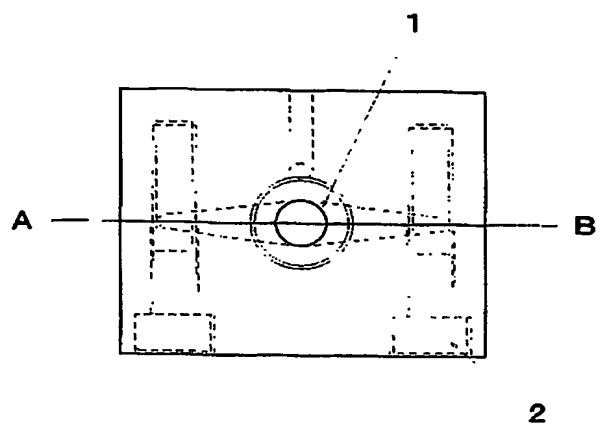


【図 4】 冷却ロールおよびエアークラッドの正面から眺めた図面である。

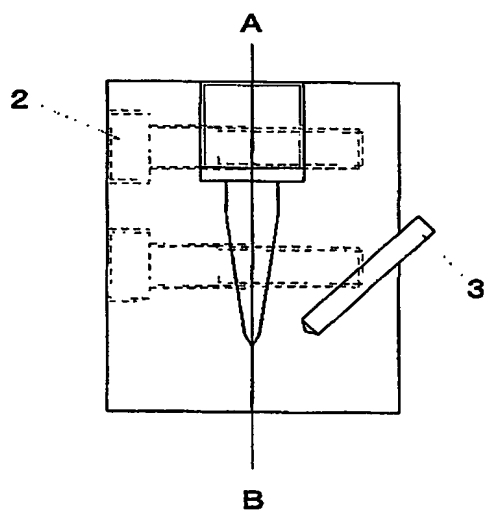
【図 5】 冷却ロールおよびエアークラッドの横方向から眺めた図面である。

【書類名】 図面

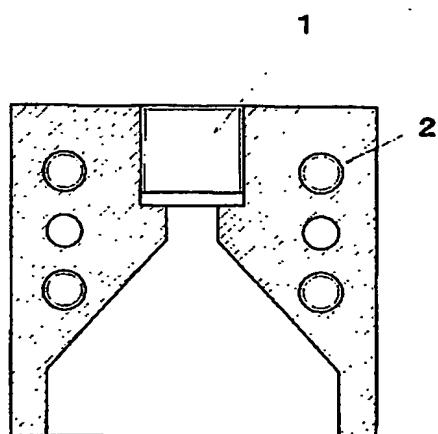
【図 1】



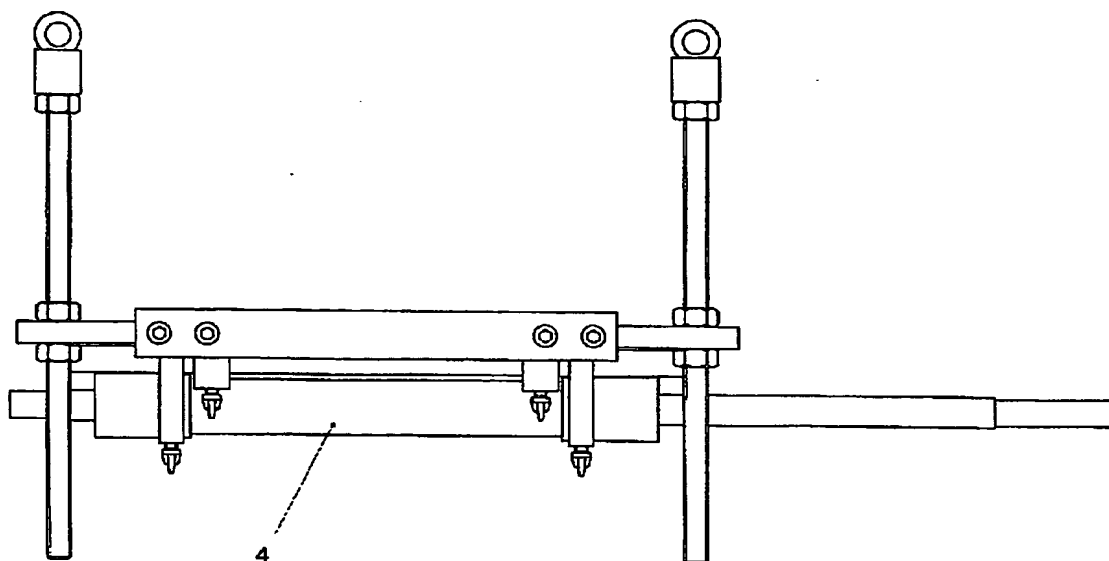
【図 2】



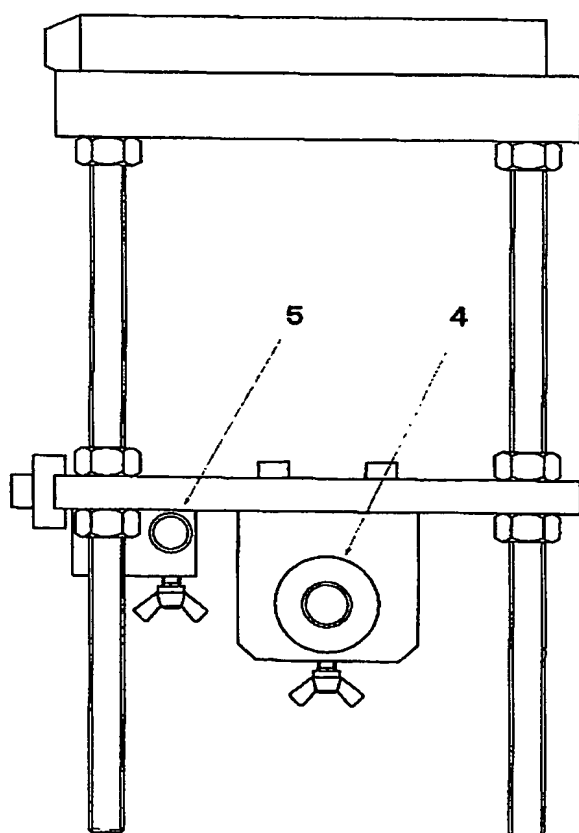
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 Tダイ成形におけるネックインが小さく、かつ機械的強度に優れたエチレン系重合体を提供すること。

【解決手段】 エチレンと、炭素数6～20の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体であつて、(i) 密度(d)が890～950 kg/m<sup>3</sup>の範囲であり、(ii) 190℃における2.16 kg荷重でのメルトフローレート(MFR)が1.0～50 g/10分の範囲であり、(iii) 190℃における溶融張力(MT(g))と、200℃、角速度1.0 rad/秒におけるせん断粘度( $\eta^*(P)$ )との比(MT/ $\eta^*$ )が2.07×10<sup>-4</sup>～6.00×10<sup>-4</sup>の範囲であり、(iv) <sup>13</sup>C-NMRにより測定されたメチル分岐数[A(/1000C)]とエチル分岐数[B(/1000C)]との和[(A+B)(/1000C)]が1.4以下であることを特徴とするエチレン系重合体。

【選択図】 なし



特願 2 0 0 2 - 3 8 1 1 4 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 5 8 8 7 ]

1. 変更年月日 1 9 9 7 年 1 0 月 1 日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 5 号  
氏 名 三井化学株式会社

2. 変更年月日 2 0 0 3 年 1 1 月 4 日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 東京都港区東新橋一丁目 5 番 2 号  
氏 名 三井化学株式会社